



Fabrication additive de pièces en polymères thermoplastiques hautes performances et en polyamide 12 par le procédé de frittage sélectif par laser

Emmanuel Dumoulin

► To cite this version:

Emmanuel Dumoulin. Fabrication additive de pièces en polymères thermoplastiques hautes performances et en polyamide 12 par le procédé de frittage sélectif par laser. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014. Français. NNT : 2014ENMP0091 . pastel-01021861

HAL Id: pastel-01021861

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-01021861>

Submitted on 9 Jul 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité Sciences et Génie des matériaux

présentée et soutenue publiquement par

Emmanuel DUMOULIN

le 23 janvier 2013

**Fabrication additive de pièces en polymères thermoplastiques
hautes performances et en polyamide 12 par le procédé de
frittage sélectif par laser**

Directeur de thèse : **Jacques RENARD**

Co-encadrement de la thèse : **Christophe COLIN**

Jury

Professeur Damien SOULAT, ENSAIT

Professeur Jean-Yves CHARMEAU, INSA Lyon

Professeur Jean-Pierre KRUTH, Department of Mechanical Engineering, University of Leuven

Docteur Gilles SURDON Centre de Développement Exploratoire, Dassault-Aviation

Professeur Jacques Renard, Centre des Matériaux, Mines ParisTech

Docteur Christophe Colin, Centre des Matériaux, Mines ParisTech

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Maître de thèse

**T
H
È
S
E**

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mes deux rapporteurs de Thèse, Jean-Pierre Kruth et Jean-Yves Charneau qui ont acceptés de lire, corriger et évaluer mon travail. Je remercie aussi chaleureusement le président de mon jury, Damien Soulat, qui a essayé, il y a quelques années, de m'enseigner la simulation numérique en mécanique.

Je remercie mon directeur de thèse, Jacques Renard, qui m'a fait confiance durant ces quelques années et m'a donné la liberté de travailler. Merci aussi à Christophe Colin, mon maître de thèse, qui a accepté de m'accueillir dans son groupe de recherche.

C'est avec plaisir que je remercie ici Gilles Surdon, qui a conduit le projet Fadiplast jusqu'à son terme. Gilles, merci pour toutes les éprouvettes en PA12 que tu as accepté de faire fabriquer pour que je puisse avancer ! Merci aussi à Franck Henririoux, professeur Tournesol,

D'une façon générale je remercie les personnes qui ont participé au projet Fadiplast. Merci pour la bonne ambiance qui a régnée lors de nos nombreuses réunions.

Ma reconnaissance va aux personnes des équipes CAM et SIP qui m'ont accompagnés : Sébastien Joannès, Alain Thionnet, Vladimir Gantchenko, Yves Favry, Jean-Christophe Tesseidre, Jean-Dominique Bartout, Nicole De Dave Fabregue et encore Karine Vieillevisse. Merci aussi aux autres personnes du Centre des Matériaux qui participent au bon déroulement de nos thèses. Merci Anne Laurent pour tes conseils sur le microtome et ta bonne humeur !

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à Djamel Missoum qui m'a aidé de très nombreuses fois sur le code de calcul Zebulon. Merci Djamel pour le temps que tu sais prendre à aider à les autres.

Toujours au centre des matériaux je tiens à remercier tous les thésards qui ont partagé ces années avec moi : Flora, HA, Doudou, Caro, Pierre, Manue, Toinou, Jugjug, Melchior, Meriadeg, Fifou, Justin, Mickaël, Laurent, Alice, Georges, Clémence...

Pour la relecture de mon manuscrit je remercie chaudement Jordane Msika.

Plus personnellement je tiens à remercier tous mes proches qui m'ont soutenu et encouragé durant les moments difficiles : Laure-Line, Urbain, Clément, Delphine ...

Pour finir, un grand merci à ma famille, mes parents et ma petite sœur, qui ont toujours été là pour moi.

Fabrication additive de pièces en polymères thermoplastiques hautes performances et en PA12 par le procédé de frittage sélectif par laser

Le frittage sélectif par laser (ou *Selective Laser Sintering, SLS*) des poudres polymères thermoplastiques est maintenant une technique répandue de fabrication additive. Néanmoins, ce procédé n'est industriellement mature que pour une seule famille de polymères, les polyamides. Pour que ce procédé soit employé dans la fabrication de pièces subissant des contraintes thermiques au-delà de 50 °C, il est ainsi nécessaire d'étendre la gamme des matériaux utilisables à des polymères hautes performances tels que les poly(aryl-éther-cétone) ou les poly(aryl-imide). Cette étude décrit la fabrication additive, couche par couche, de pièces aérospatiales complexes en polymères hautes performances. Pour cela, sept poudres en polymère ont été sélectionnées afin d'étudier l'influence de celles-ci sur les différentes phases du procédé et sur la qualité de la matière frittée/fondue. Ainsi, la morphologie de leurs particules, leurs microstructures ou encore leurs densités versées et tapées sont analysées, de même que leurs stabilités thermiques, leurs capacités à absorber l'eau ou à s'écouler. Dans un second temps, une étude paramétrique du procédé a été réalisée dans le but d'aboutir à la fabrication de pièces de bonne qualité matière, tout en portant un intérêt vis-à-vis des évolutions de la poudre cycle après cycle de fabrication. De plus, il est important, dans un souci d'optimisation, d'utiliser toutes les possibilités de forme qu'offre cette fabrication additive et d'en évaluer la résistance mécanique. C'est pourquoi une loi de comportement mécanique d'un polyamide 12 consolidé sélectivement par laser a été déterminée et implémentée dans un code de calcul par éléments finis (ZéBuLoN®). Cette loi de comportement, dans le domaine linéaire et non linéaire, représentative de l'anisotropie du matériau, a ensuite été validée expérimentalement sur des éprouvettes d'essais mécaniques et sur un démonstrateur aérospatial.

Mots clés : Frittage Sélectif par Laser, Polymères Hautes Performances, PEEK, PEKK, PA12

Additive manufacturing by selective laser sintering of high resistant thermoplastic polymers and polyamide 12 powders

Selective Laser Sintering (SLS) of thermoplastic polymer powders is now widely used as a additive manufacturing technique. Nevertheless, this process is industrially mature for only one family of polymers : the polyamides. To use this process in manufacturing applications that are used above 50 °C, it is necessary to increase the range of useable powders to high temperature resistant families of thermoplastic such as poly(aryl-ether-ketone) or poly(aryl-imide). This study investigates the layer-by-layer additive manufacturing of complex parts by SLS from high temperature resistant thermoplastic powders. Seven polymers powders were selected to study their influences on the process steps and the quality of sintered/melted materials. To do so, morphology of theirs particles, microstructures or tapped and poured density are analysed, and also theirs thermal stabilities, capacities to absorb water or theirs flow abilities. In a second step, a study of the influence of process parameters has been carried out to obtain parts with good material quality, taking into account the evolution of the powder after each cycle of fabrication. Moreover, it is important to use all the possibilities of this process in terms of geometry. That is why a law for the mechanical behaviour of laser sintered polyamide 12 has been determined and implemented in a finite element code (ZeBuLoN®). This law, in its linear and non-linear domain, is representative of the material anisotropy and has been experimentally validated on tensile samples and one aerospace part.

Keywords : Selective Laser Sintering, High performance polymers, PEEK, PEKK, PA12

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

Abréviations/sigles

45°	Direction à 45° par rapport à l'axe de fabrication de la machine (axe Z)
ABS	Poly(acryl-butadiène-styrène)
AFNOR	Association française de normalisation
AGTX	Société spécialisée en prototypage rapide et notamment en frittage de poudres
ANR	Agence nationale de la recherche
BET	Brunauer, Emmett et Teller (noms des scientifiques ayant publié la théorie BET)
BPS	Bisphénol S
CAO	Conception assistée par ordinateur
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CSTP	Conditions standard en pression et en température
DPM	Taux de particules fondues (de l'anglais Degree of Particle Melt)
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (de l'anglais Differential Scanning Calorimetry)
E2R	Département de Solution F spécialisé en fabrication additive
EDX	Analyse dispersive en énergie (de l'anglais <i>energy dispersive X-ray spectrometry</i>)
ENSAM	École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (devenue Arts et Métiers ParisTech)
ENSM	École Nationale Supérieure des Mines de Paris (devenue Mines ParisTech)
EOS	EOS GmbH Electro Optical Systems (fabricant de machine de fabrication additive)
ESPCI	École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris (devenue ESPCI ParisTech)
F-35	Avion de combat multirôle de la société Lockheed Martin
F7X	Falcon 7X (avion d'affaire haut de gamme de la société Dassault Aviation)
FADIPLAST	FABrication Directe thermoPLASTique avancée (projet ANR)
GESTIS	<i>Gefahrstoff informations system</i>
GIFAS	Groupe des Industries Françaises Aéronautiques et Spatiales
GTN	Gurson-Tvergaard-Needleman
HR	Hygrométrie relative
IF	Indice de fluidité
IFA	<i>Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung</i>
INRS	Institut national de recherche et de sécurité
INSERM	Institut national de santé et de la recherche médicale
IRM	Imagerie par résonance magnétique
iPP	Polypropylène isotactique
JC	Jésus-Christ
LASER	Amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement
LPCSM	Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire
MEB	Microscope électronique à balayage
MEF	Méthode des éléments finis
MFI	Indice de fluidité (de l'anglais <i>melt flow index</i>)
MFR	Indice de fluidité (de l'anglais <i>melt flow rate</i>)

MMC	Mécanique des milieux continus
MOF	Polymère de coordination (de l'anglais) <i>Metal organic framework</i>
NAMII	National additive manufacturing innovation institute
ONERA	Office national d'études et de recherches aérospatiales
PA	Polyamide
PA12	Polyamide 12
PAEK	Poly(aryl-éther-cétone)
PAI	Polyamide-imide
PC	Polycarbonate
PCB	Polychlorobiphényle
PCL	Polycaprolactone
PE	Polyéthylène
PEEK	Poly(éther-éther-cétone)
PEI	Poly(éther-imide)
PEKK	Poly(éther-cétone-cétone)
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène) (en anglais, polyethylene terephthalate)
PI	Poly-imide
PIMM	Laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (UMR CNRS 8006)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PP	Polypropylène
PPA	Polyphthalamide
PTFE	Polytétrafluoroéthylène (plus connu sous son appellation commerciale Teflon®)
PVC	Polychlorure de vinyle (de l'anglais polyvinyle chloride)
PVDF	Polyfluorure de vinylidène (de l'anglais Polyvinylidene fluoride)
TAS	Thalès Alenia Space (fabricant de systèmes spatiaux)
TGA	Analyse thermogravimétrique (de l'anglais thermogravimetric analysis)
REACH	Règlement européen sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques
SLM	Fusion laser sélective (de l'anglais Selective Laser Melting)
SLS	Frittage sélectif par laser (de l'anglais <i>Selective Laser Sintering</i>)
STP	Standard en pression et en température
SWNT	Nanotub de carbone monofeuillet (de l'anglais single walled carbon nanotube)
UL 94	Norme sur l'inflammabilité des plastiques écrite par l'underwriters laboratories
UMR	Unité mixte de recherche
UV	Ultra violet (rayonnement ayant une longueur d'onde typiquement comprise entre 10 et 380 nm)
US	États-Unis d'Amérique (de l'anglais United States of America)
VER	Volume élémentaire représentatif
XY	Plan parallèle aux couches de poudre déposées et consolidées
XZ	Plan orthogonal aux couches de poudre déposées et consolidées
Z	Direction de fabrication

Symboles

A	Aire d'une particule observée au MEB (en μm^2)
---	--

a, b et c	Norme des vecteurs définissant une maille cristalline (en nm)
α , β et γ	Appellation des transition physique de certains polymères
C	Constante relative à l'énergie ou l'enthalpie d'adsorption (théorie BET)
D ou d	Diamètre des particules de poudre (en μm)
d_{10} , d_{50} et d_{90}	Diamètre des distributions granulométriques (en μm)
dF	Diamètre de Féret (en μm)
dF_{max} et dF_{min}	Diamètre de Féret minimal et maximal d'une particule (en μm)
ΔH_c	Enthalpie de fusion de la phase cristalline (en J.g^{-1})
E	Module d'Young (ou module d'élasticité) exprimé généralement en GPa ou MPa
f	Fraction volumique de cavité (en valeur absolue pour l'implémentation dans la loi GTN)
n	Nombre d'unités de répétitions qui composent la macromolécule
N ou n	Quantité de matière (en mol)
N_A	Nombre d'Avogadro ($6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
P	Pression (en bar ou en Pascal)
P	Périmètre d'une particule observée au MEB (en μm)
ρ_a	Masse volumique absolue de la phase amorphe (en g.cm^{-3})
ρ_c	Masse volumique absolue de la phase cristalline (en g.cm^{-3})
q_1 , q_2 et q_3 .	Paramètres du modèle GTN pilotant l'apparition et la coalescence de la porosité
R	Constante des gaz parfaits ($8,3144621 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
S_{BET}	Surface spécifique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
σ_y	Contrainte au seuil de plasticité (en MPa)
σ_m	Contrainte moyenne (en MPa)
σ_{eq}	Contrainte équivalente de von Mises (en MPa)
T	Température du gaz (en K)
T_α et T_β	Température de transition α et Température de transition β (en $^\circ\text{C}$)
T_f ou T_{pm}	Température du pic de fusion (en $^\circ\text{C}$)
T_{f1} et T_{f2}	Température des pics de fusion correspondant à deux structures cristallines : 1 et 2 (en $^\circ\text{C}$)
T_g ou T_v	Température située au milieu de la plage de transition vitreuse (aussi appelée transition α) (en $^\circ\text{C}$)
T_{pc} ou T_c	Température du pic de recristallisation à partir de l'état fondu (en $^\circ\text{C}$)
V	Volume du gaz parfait (en m^3),
V_p	Volume d'un échantillon hormis la porosité fermée

Unités et leur multiple

°	Degré, unité de mesure d'un angle
$^\circ\text{C}$	Degré Celsius, unité dérivée du système international utilisée pour quantifier une température
g	Gramme, unité dérivée du système international utilisée pour quantifier une masse
kg	Kilogramme, unité de base du système international utilisée pour mesurer une masse

J	Joule, unité dérivé du système international utilisée pour quantifier une énergie (correspond en unité du SI à un $\text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}$)
kJ	Kilojoule = 10^3 Joule
K	Kelvin, unité de base du système international utilisée pour mesurer une température thermodynamique
KSI	Kilopound per square inch, unité de contrainte/pression correspondant à environ 6,895 MPa
m	Mètre, unité de base de longueur du système international
mm	Millimètre (10^{-3} mètre)
μm	Micromètre (10^{-6} mètre)
nm	Nanomètre (10^{-9} mètre)
mol	Mole, unité du système international utilisée pour quantifier une quantité de matière (= $6,0221367.10^{23}$ unités)
N	Newton, unité du système international utilisée pour quantifier une force
Pa	Pascal, unité du système international utilisée pour quantifier une contrainte et une pression
MPa	MégaPascal = 10^6 Pascal
GPa	GigaPascal = 10^9 Pascal
ppm	Partie par million (10^{-6})
%	Pourcent (10^{-2})
s	Seconde, unité de base du système international utilisée pour mesurer le temps
W	Watt, unité dérivé du système international utilisée pour quantifier une puissance (correspond en unité du SI à un $\text{kg.m}^2.\text{s}^{-3}$)

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	3
RÉSUMÉ/ABSTRACT	4
ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES	5
TABLE DES MATIERES.....	9
POSITIONNEMENT DU SUJET	13

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

1.1 Généralités sur les polymères thermoplastiques.....	17
1.1.1 <i>Synthèse et mise en forme.....</i>	17
1.1.1.1 Synthèse des macromolécules.....	17
1.1.1.2 Formulation des polymères.....	18
1.1.1.3 Mise en forme des polymères	19
1.1.2 <i>Microstructures et propriétés mécaniques.....</i>	21
1.1.2.1 Microstructures des polymères thermoplastiques	21
1.1.2.2 Propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques.....	26
1.2 Frittage laser sélectif des polymères thermoplastiques.....	32
1.2.1 <i>Principe général de fonctionnement du procédé.....</i>	32
1.2.2 <i>Poudres de polymères dans le cadre du SLS.....</i>	35
1.2.2.1 Aptitude à l'écoulement.....	35
1.2.2.2 Morphologie des particules.....	36
1.2.2.3 Présence d'eau.....	37
1.2.2.4 Propriétés thermiques	37
1.2.3 <i>Matériaux consolidés et étude paramétrique du procédé.....</i>	40
1.2.3.1 Microstructures des thermoplastiques mis forme par SLS	40
1.2.3.2 Propriétés mécaniques des thermoplastiques fabriqués par SLS.....	42
1.2.3.3 Stratégies de l'étude paramétrique du procédé	44
1.2.4 <i>Modèles de comportement et modèle GTN</i>	48
1.2.4.1 Introduction aux modèles de comportement.....	48
1.2.4.2 Modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman	52
1.2.5 <i>Applications du SLS des polymères thermoplastiques.....</i>	53
1.2.5.1 Secteur médical.....	54
1.2.5.2 Secteurs de l'aérospatial et de l'automobile	54
1.2.5.3 Applications diverses	55
1.3 Conclusion de l'état de l'art.....	57
1.4 Références bibliographiques de l'état de l'art	58

CHAPITRE 2 : ADAPTABILITE DES POUDRES POLYMÈRES AU PROCÉDÉ SLS.....

2.1 Présentation des polymères sélectionnés	66
2.1.1 <i>Polyamide 12</i>	66
2.1.2 <i>Poly(éther éther cétone).....</i>	68
2.1.3 <i>Poly(éther cétone cétone).....</i>	70
2.1.4 <i>Conclusion.....</i>	72

2.2 Analyses des particules de poudre	73
2.2.1 Morphologie des particules de poudre	73
2.2.2 Masse volumique absolue et porosité intraparticulaire	80
2.2.3 Surface spécifique et diamètre moyen BET	82
2.2.4 Énergie de surface	84
2.2.5 Conclusion.....	84
2.3 Absorption d'eau par les poudres.....	86
2.3.1 Séchage des poudres	86
2.3.2 Saturation en eau des poudres.....	87
2.3.3 Conclusion.....	88
2.4 Aptitude à l'écoulement des poudres.....	89
2.4.1 Mesures angulaires	89
2.4.2 Aptitude au tassement	92
2.4.3 Coulabilité des poudres en machine SLS	97
2.4.4 Conclusion.....	100
2.5 Propriétés thermiques des poudres	103
2.5.1 Méthodes utilisées.....	103
2.5.2 Analyses des polyamides	104
2.5.3 Analyses des PEEKs	106
2.5.4 Analyses des PEKKs	108
2.5.5 Conclusion des analyses thermiques.....	110
2.6 Aptitude à la coalescence des particules de poudre	112
2.6.1 Viscosité à l'état fondu.....	112
2.6.2 Tension de surface liquide/gaz.....	115
2.6.3 Temps de coalescence.....	116
2.7 Analyse préliminaire de la recyclabilité des poudres	118
2.7.1 Évolution de la morphologie.....	118
2.7.2 Évolution de la coulabilité	120
2.7.3 Évolution des propriétés thermiques.....	121
2.7.4 Conclusion de l'analyse de la recyclabilité.....	122
2.8 Conclusion de l'analyse des poudres.....	124
2.9 Références bibliographiques de l'analyse des poudres.....	127
 CHAPITRE 3 : CONSOLIDATION DES POUDRES POLYMERES PAR SLS.....	 131
3.1 Stratégie d'étude du procédé et caractérisation de la matière consolidée.....	133
3.1.1 Stratégie de l'étude.....	133
3.1.2 Référence de la tenue mécanique des matériaux de l'étude.....	133
3.1.2.1 Étude de la consolidation de la matière disponible commercialement.....	133
3.1.2.2 Fabrication des éprouvettes dans le plan XY ou XZ	134
3.1.2.3 Fabrication des éprouvettes dans le sens Z.....	136
3.1.3 Méthodes d'analyse et d'observation.....	136
3.1.3.1 Phases amorphes et cristallines.....	136
3.1.3.2 État de surface	137
3.1.3.3 Porosité	137
3.1.3.4 Propriétés mécaniques	140

3.1.3 Conclusion : stratégie de l'étude.....	142
3.2 Matériaux de référence : PA12 et PAEK.....	143
3.2.1 Polyamide 12 consolidé par laser.....	143
3.2.1.1 Phases amorphes et cristallines.....	143
3.2.1.2 Porosité et rugosité.....	148
3.2.1.3 Propriétés mécaniques.....	153
3.2.1.3.1 Variabilité des propriétés mécaniques.....	153
3.2.1.3.2 Effet de l'état de surface sur la tenue mécanique.....	156
3.2.1.3.3 Anisotropie des propriétés mécaniques.....	157
3.2.1.4 Bilan.....	159
3.2.2 EOS PEEK HP3® consolidé par laser.....	160
3.2.2.1 Phases amorphes et cristallines.....	161
3.2.2.2 Microdureté.....	163
3.2.2.3 Porosité et rugosité.....	164
3.2.2.4 Propriétés mécaniques.....	165
3.2.2.5 Bilan.....	168
3.3 Matériaux de l'étude : PEEK et PEKK.....	171
3.3.1 Mise en forme des PEEKs.....	171
3.3.1.1 Cas du PEEK_A.....	171
3.3.1.2 Cas du PEEK_B.....	177
3.3.1.3 Cas du PEEK_C.....	178
3.3.2 Mise en forme des PEKKs.....	183
3.3.2.1 Cas du PEKK_A.....	183
3.3.2.2 Cas du PEKK_B.....	185
3.3.3 Conclusion de la consolidation des poudres en PEEK et PEKK.....	187
3.4 Augmentation de la tenue mécanique des matériaux consolidés par SLS 190	190
3.4.1 Mécanismes d'auto-adhésion des thermoplastiques semi-cristallins.....	190
3.4.2 Déroulement et résultats des traitements thermiques.....	192
3.4.3 Bilan de la post-consolidation.....	196
3.5 Conclusion sur la mise en forme des thermoplastiques par SLS.....	198
3.6 Références bibliographiques de l'analyse de la matière consolidée.....	200

CHAPITRE 4: MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DU PA12 MIS EN FORME PAR SLS.....202

4.1 Identification des paramètres des modèles de comportement.....	204
4.1.1 Cadre et objectifs des modélisations.....	204
4.1.1.1 Modélisation du comportement dans le domaine élastique.....	204
4.1.1.2 Modélisation du comportement par un modèle GTN.....	207
4.1.2 Domaine élastique.....	211
4.1.2.1 Essais de chargement monotone.....	211
4.1.2.2 Détermination de la limite de visco-élasticité.....	212
4.1.2.3 Conclusion.....	214
4.1.3 Modélisation à partir d'un modèle GTN.....	214
4.1.3.1 Essais de chargement monotone.....	214
4.1.3.1.1 Essais suivant les directions XY, Z et 45°.....	214

4.1.3.1.2 Essais suivant les différentes vitesses de déformations	219
4.1.3.1.3 Conclusion	220
4.1.3.2 Essais de chargement/relaxation/déchargement à température ambiante.....	221
4.1.3.3 Essais de chargement/relaxation/déchargement à 50°C.....	224
4.1.3.4 Modélisation de la rupture par un critère de la contrainte maximale	227
4.1.4 <i>Limites des modèles de comportement établis</i>	227
4.1.5 <i>Conclusion</i>	230
4.2 Validation d'un modèle de comportement	232
4.2.1 <i>Introduction à la méthode des éléments finis</i>	232
4.2.2 <i>Choix d'une structure</i>	232
4.2.3 <i>Cas de chargement et discrétisation de la géométrie</i>	234
4.2.3.1 Sollicitations théoriques.....	234
4.2.3.2 Conditions aux limites expérimentales.....	234
4.2.3.3 Modélisation numérique du problème.....	235
4.2.4 <i>Résultats de la simulation numérique</i>	238
4.2.5 <i>Réalisation de l'essai réel</i>	242
4.2.5.1 Présentation du montage d'essai.....	242
4.2.5.2 Mesures des déplacements et des efforts appliqués au cylindre	244
4.2.5.3 Mesure du déplacement de la courbe moyenne de la structure testée	245
4.2.5.5 Observation du champ de déformation à l'endroit de la rupture	246
4.2.6 <i>Comparaison des résultats issus de la simulation numérique et de l'essai réel</i>	246
4.2.7 <i>Conclusion</i>	248
4.3 Conclusion	250
4.4 Références bibliographiques du chapitre.....	253
 5. CONCLUSION GÉNÉRALE DE L'ÉTUDE	 254
5.1 Principaux résultats	254
5.2 Ouvertures/perspectives	255
5.3 Références bibliographiques de la conclusion	261

POSITIONNEMENT DU SUJET

Les matières plastiques

Avant de discuter du contexte et des objectifs de cette étude, il est préférable d'explicitier le cadre plus général de la recherche dans le domaine de la science des matériaux.

Le développement des connaissances scientifiques et techniques permet l'utilisation d'une gamme de matériaux de plus en plus étendue. Ce fait est enseigné lors de nos cours d'histoire. En effet, l'archéologue et préhistorien danois Christian Jürgensen Thomsen a émis l'hypothèse que les peuples d'Europe continentale ont successivement pu maîtriser la mise en forme de la pierre, du bronze et du fer ; il est l'inventeur de la théorie des trois âges [1]. Cette division, bien que discutée, demeure actuellement dans les enseignements. L'âge de la pierre, débute pour l'Humanité vers -500000 ans [2]. L'âge du bronze, pour la France, vers -1800 ans jusqu'en -700 ans av. JC [3]. Et enfin l'âge du fer, débute vers -700 ans av. JC pour les peuples d'Europe du nord [4]. Une partie de l'humanité a pu utiliser le bois, la pierre, les céramiques (premier vestige datant de -26000 ans av JC en Tchécoslovaquie [5]), le verre (première fabrication vers -3000 ans avant JC en Mésopotamie, Syrie et Égypte) et la métallurgie (vers -2000 ans avant JC dans toute l'Europe occidentale [6]). Cette augmentation de la gamme des matériaux façonnables par des sociétés leur a notamment permis, dans certains cas, de leur assurer une amélioration de leur niveau de vie et/ou d'éviter leur déclin [7].

Récemment dans l'Histoire, une nouvelle catégorie de matériaux artificiels a été inventée : ce sont les matières plastiques artificielles, appelées aussi matières plastiques synthétiques ou par abus de langage 'plastiques'. La parkesine, considérée par certains comme la première matière plastique artificielle, a été synthétisée par Alexander Parkes et brevetée en 1857 [8]. Le PVC (polychlorure de vinyle) a quant à lui été découvert en 1835 par Henri Victor Regnault et sa fabrication fut brevetée en 1912 [9]. La fabrication des matières plastiques artificielles s'est ensuite très rapidement répandue et a atteint une quantité de 245 millions de tonnes pour l'année 2008 [10]. Nous pouvons comparer ce tonnage à celui de la fabrication de l'acier qui était, pour l'année 2007, de 1344 millions de tonnes [11]. Compte tenu de leur plus faible densité, le volume des matières plastiques synthétiques produit dépasse actuellement celui des aciers [12]. Il existe donc un réel engouement pour les matières plastiques et ce pour plusieurs raisons. Notamment leur coût d'achat avant mise en forme, la liberté des formes pouvant être fabriquées, la facilité de les mettre en œuvre (et notamment les températures relativement basses par rapport à la métallurgie), la protection contre la corrosion ou encore leur atténuation des nuisances sonores (absorption dynamique d'énergie). Les applications principales des matières plastiques en France sont l'emballage (39 %), le secteur du bâtiment et des travaux publics (24 %) ou encore le secteur des transports, regroupant l'industrie automobile, aéronautique et aérospatiale, le transport ferroviaire et la construction navale (13 %) [13]. L'utilisation des matières plastiques dans le secteur de l'aéronautique et de l'aérospatial nous intéresse ici particulièrement.

Contexte de l'étude

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un projet de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), le projet FADIPLAST, pour FABrication DIrecte thermoPLASTique avancée. Ces travaux sont financés par le pôle de compétitivité ASTech Paris Région, le pôle Pégase et le pôle Plastipolis.

Le sujet de thèse est axé sur l'utilisation de nouvelles poudres de polymères thermoplastiques hautes performances et de PA12 pour la fabrication de pièces aéronautiques et aérospatiales par un procédé de fabrication additive : le frittage sélectif par laser ou *Selective Laser Sintering*, abrégé *SLS*. Le procédé de frittage sélectif par laser de poudres polymères thermoplastiques permet d'obtenir des pièces ou produits sans outillage de transformation, contrairement aux autres techniques de la plasturgie. Mais surtout il permet la réalisation de pièces de formes complexes, à forte valeur ajoutée, irréalisables par les autres procédés standard de la plasturgie.

Néanmoins, ce procédé n'est industriellement mature que pour une famille de poudres thermoplastiques, les polyamides (principalement 11 et 12). Des contraintes, liées à l'utilisation de cette seule famille, existent et limitent leur développement dans les applications industrielles : température d'utilisation des pièces fabriquées inférieure à 50 °C, coût élevé de la poudre thermoplastique, propriétés d'ininflammabilité non conservées après recyclage de la poudre et une forte dépendance auprès des fabricants de machines et des élaborateurs de poudres. Le but final de cette thèse est de permettre l'utilisation d'une poudre polymère thermoplastique commerciale pour fabriquer des pièces aéronautiques et aérospatiales, conservant leurs propriétés mécaniques jusqu'à 150 °C, ayant des propriétés d'ininflammabilité conservées lors du recyclage de la poudre ou encore ayant de très bonnes propriétés de résistances chimiques (aux hydrocarbures par exemple).

Contenu du mémoire

Cette thèse parcourt l'intégralité du chemin séparant la synthèse des poudres polymères thermoplastiques jusqu'à la validation d'une pièce aérospatiale frittée sélectivement par laser.

C'est pourquoi, le premier chapitre de ce manuscrit est notamment consacré à la description générale de la synthèse et de la mise en forme des polymères thermoplastiques. Cette introduction est complétée par un état de l'art du procédé de frittage sélectif par laser, des différentes études sur les poudres (matériau d'apport du procédé), des modèles de comportement mécanique ou encore des applications actuelles du procédé.

Le deuxième chapitre présente la sélection et la description des deux familles de thermoplastiques sélectionnées : les polyamides (PA) et les poly(aryl-éther-cétone) (PAEK). L'adaptabilité des poudres polymères thermoplastiques au procédé *SLS* a été évaluée théoriquement et pratiquement. Le problème de recyclabilité de ces poudres est aussi traité en fin de chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à la mise au point et à la compréhension des différents paramètres du procédé pour ces nouvelles poudres. Cette recherche paramétrique passe par une étude des microstructures et des propriétés mécaniques des matériaux considérés. Une attention particulière est portée à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la fabrication (frittage/fusion/reptation/dégradation) et aux post-traitements thermiques des matériaux après leur mise en forme par *SLS*.

Enfin, dans la première partie du dernier chapitre, une loi de comportement est déterminée pour le polyamide 12 mis en forme par *SLS*. Malheureusement, il n'a pas été possible, pendant le déroulement de cette thèse, de disposer de la matière nécessaire à l'établissement d'une loi de comportement pour un matériau en thermoplastique haute performance. Dans la deuxième partie de ce chapitre, le procédé, ainsi que la loi de comportement, sont validés par la conception, la fabrication, la simulation numérique en mécanique et des tests mécaniques

instrumentés d'une structure conçue par l'équipe de Thalès Alenia Space (TAS) : un support de tube de satellite en PA12.

Pour finir, la conclusion générale reprendra les avancées les plus pertinentes des travaux de thèse et ouvrira sur les perspectives à suivre pour l'étude des poudres, du procédé *SLS*, de l'optimisation de forme, des post-traitements ou encore de l'amélioration des lois de comportement.

Références bibliographiques du chapitre d'introduction

- [1] Thomsen Christian Jürgensen. *Ledetraad til Nordisk Oldkundskab. Guide des antiquités nordiques*. 1836, paru en 1848
- [2] Wilkins Jayne, Benjamin J. Schoville, Kyle S. Brown, Michael Chazan. *Evidence for Early Hafted Hunting Technology*. Science, 16 November 2012, 338 (6109), 942-946
- [3] Hatt J.-J.. *Nouveau projet de chronologie pour l'Âge de bronze en France*. Bulletin de la Société préhistorique française, 1958, vol. 55, n° 5-6, p. 304-306
- [4] Fourdrignier E.. *L'âge du fer : Halstatt - Le Marnien - La Tène*. Bulletin de la Société préhistorique française, 1904, vol. 1, n° 6, p. 207-215
- [5] Vandiver P.B., Soffer O., Klima, B., and Svoboda, J.. *The Origins of Ceramic Technology at Dolni Vestonice, Czechoslovakia*. Science, 24 Novembre 1989, Vol. 246, p. 1002-1008.
- [6] Louboutin Catherine. *Naissance de la métallurgie*. Fiche pédagogique, Musée des Antiquités nationales, 1988, Saint-Germain-en-Laye, p. 2
- [7] Diamond Jared. *Collapse: How Societies Choose to Fail or Succeed*. Penguin Books, édition révisée, 4 Janvier 2011
- [8] UK Patent office. *Patents for inventions*. 1857, p. 255
- [9] Michel Jean-Marie. *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France*. Société chimique de France, www.societechimiquedefrance.fr
- [10] Plastics Europe Market Research Group, *An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011, 2012*. Consulté sur www.plasticseurope.org
- [11] Astier Jacques. *Élaboration et recyclage des métaux*. Techniques de l'ingénieur, Sidérurgie, juin 2009, référence M7000
- [12] Combette Patrick, Ernoult Isabelle. *Physique des polymères Tome I Structure, Fabrication, emploi*. Edition Hermann, 2005
- [13] Nodal Consultants. *Compétitivité de la plasturgie française dans l'Union européenne*, Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, 2003, www.dgcis.gouv.fr

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

Le premier objet de ce chapitre est de présenter succinctement les polymères, leurs synthèses, leurs formulations, leurs techniques de mise en forme, leurs microstructures et enfin leurs principales propriétés micromécaniques et mécaniques.

Dans un second temps, le procédé de frittage sélectif par laser (SLS) des poudres polymères thermoplastiques est détaillé ainsi que les propriétés mécaniques des matériaux obtenus par cette technique. Les différentes méthodes d'optimisation du SLS sont aussi présentées. Enfin, les modèles de comportement mécanique sont introduits de façon générale et de façon plus précise pour le modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman (GTN) pouvant s'appliquer à des matériaux frittés/fondus sélectivement par laser (présentant de la porosité après fabrication).

Pour conclure, différentes applications de ce procédé sont présentées.

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART	16
1.1 Généralités sur les polymères thermoplastiques	17
1.1.1 <i>Synthèse et mise en forme</i>	17
1.1.1.1 Synthèse des macromolécules	17
1.1.1.2 Formulation des polymères.....	18
1.1.1.3 Mise en forme des polymères.....	19
1.1.2 <i>Microstructures et propriétés mécaniques</i>	21
1.1.2.1 Microstructures des polymères thermoplastiques	21
1.1.2.2 Propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques.....	26
1.2 Frittage laser sélectif des polymères thermoplastiques.....	32
1.2.1 <i>Principe général de fonctionnement du procédé.....</i>	32
1.2.2 <i>Poudres de polymères dans le cadre du SLS</i>	35
1.2.2.1 Aptitude à l'écoulement.....	35
1.2.2.2 Morphologie des particules.....	36
1.2.2.3 Présence d'eau	37
1.2.2.4 Propriétés thermiques.....	37
1.2.3 <i>Matériaux consolidés et étude paramétrique du procédé.....</i>	40
1.2.3.1 Microstructures des thermoplastiques mis forme par SLS.....	40
1.2.3.2 Propriétés mécaniques des thermoplastiques fabriqués par SLS	42
1.2.3.3 Stratégies de l'étude paramétrique du procédé	44
1.2.4 <i>Modèles de comportement et modèle GTN</i>	48
1.2.4.1 Introduction aux modèles de comportement	48
1.2.4.2 Modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman	52
1.2.5 <i>Applications du SLS des polymères thermoplastiques</i>	53
1.2.5.1 Secteur médical	54
1.2.5.2 Secteurs de l'aérospatial et de l'automobile.....	54
1.2.5.3 Applications diverses.....	55
1.3 Conclusion de l'état de l'art.....	57
1.4 Références bibliographiques de l'état de l'art	58

1.1 Généralités sur les polymères thermoplastiques

Les matières plastiques regroupent communément trois familles de matériaux : **les polymères thermoplastiques** (exemple du polychlorure de vinyle PVC, polyéthylène PE ou du polypropylène PP), **les polymères thermodurcis** (exemple des résines polyépoxydes, époxydes, urée-formaldéhyde ou mélamine-formaldéhyde) et **les élastomères** (exemple du caoutchouc synthétique à la base de la composition des pneumatiques). Cette classification, la plus répandue, n'est pas unique et a été choisie parmi d'autres, comme par exemple la classification des polymères selon leur composition chimique (organique, inorganique et hybride) ou l'architecture de leurs chaînes (linéaires, ramifiées ou réticulés). De par leur diversité de propriétés et de compositions, il est difficile de les classer et de nombreux classements existent.

Les polymères thermoplastiques, thermodurcis et les élastomères ne sont pas utilisés industriellement dans les mêmes proportions : 80 % de la production française de matières plastiques sont des polymères thermoplastiques [1]. Seuls seront traités dans cette partie les polymères thermoplastiques, leurs synthèses, leurs formulations, leurs techniques de mise en forme, leurs microstructures et enfin leurs principales propriétés micromécaniques et mécaniques.

1.1.1 Synthèse et mise en forme

Qu'ils soient amorphes ou semi-cristallins, la mise en forme des polymères thermoplastiques s'effectue selon un schéma standard. La première étape de fabrication est la synthèse des macromolécules. Une formulation est ensuite élaborée, la matière thermoplastique se retrouve alors sous forme de poudre (particules d'une taille de l'ordre de la dizaine de micromètres) ou de granulés (granules d'une taille de l'ordre du millimètre). Cette formulation est ensuite chauffée jusqu'à ce que les propriétés mécaniques du matériau permettent sa mise en forme. Chacune de ces étapes sera abordée dans ce sous-chapitre.

1.1.1.1 Synthèse des macromolécules

Qu'est-ce qu'un polymère ? La définition d'un polymère indique qu'un polymère est une substance composée de macromolécules [2] [3]. Une macromolécule est quant à elle définie comme une molécule de relativement haute masse moléculaire, de structure essentiellement comprise d'unités de répétitions de relativement petite masse moléculaire [2], Figure 1 :



Figure 1 : Représentation schématique d'une macromolécule

Cette notion de macromolécule a été initialement introduite par Hermann Staudinger dans les années 1920, il recevra le prix Nobel «for his discoveries in the field of macromolecular chemistry » en 1953 [4]. De même que le chimiste américain Paul John Flory en 1974 « for his

fundamental achievements, both theoretical and experimental, in the physical chemistry of the macromolecules » [4]. Ces deux scientifiques sont à l'origine de la science des polymères.

Les tirets de la Figure 1 représentent les liaisons covalentes entre les unités de répétitions notées A. Par exemple, dans le cas du polyéthylène (polymère thermoplastique le plus fabriqué [1]), le motif de répétition est de l'éthylène de formule brute C₂H₄. Le polyéthylène se représente alors, Figure 2 :

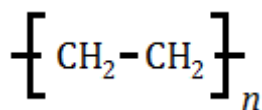


Figure 2 : Formule chimique du polyéthylène

Le degré de polymérisation *n* est le nombre d'unités de répétitions qui composent la macromolécule. Il existe deux types de polymères : les homopolymères, qui sont des polymères dont les unités de répétitions sont identiques (comme le polyéthylène) et les copolymères, composés de plusieurs unités de répétitions différentes. Ces unités de répétitions sont reliées entre elles lors de la réaction de polymérisation.

Les réactions de polymérisation peuvent être divisées en deux grandes familles : la polymérisation en chaîne (comportant trois étapes successives : l'amorçage, la propagation et la terminaison) et la polymérisation par étapes. La grande majorité des polymères thermoplastiques est synthétisée par polymérisation en chaîne. Néanmoins, la polymérisation par étapes permet l'obtention de matériaux thermoplastiques présentant une très bonne résistance thermique : *PAEK*, poly-imides, polysulfones, *etc.* Pendant ou à la suite de la polymérisation, une étape de formulation doit être effectuée afin d'adapter le comportement du polymère.

1.1.1.2 Formulation des polymères

Pendant ou après que les chaînes macromoléculaires sont synthétisées, des substances leur sont rajoutées pour en adapter le comportement. Parmi ces substances, certaines auront pour fonction de stabiliser chimiquement le polymère et éviter sa dégradation sous l'action de rayonnements, d'agents chimiques ou encore de sollicitations mécaniques. Ces dégradations peuvent prendre la forme d'oxydation ou encore de coupures de chaînes. Ces substances sont appelées stabilisants [5]. Des plastifiants sont aussi rajoutés à la formulation pour rendre le polymère plus souple, plus résistant au froid ou augmenter son élongation à rupture. Les phtalates sont des plastifiants couramment utilisés depuis environ 50 ans mais peu à peu les réglementations des pays occidentaux viennent à les interdire à cause de leur toxicité avérée [6].

En effet, des études sont menées pour évaluer la toxicité des plastifiants afin de limiter l'impact sur l'environnement et la santé humaine. Nous pouvons citer une étude récente d'une équipe de l'Inserm (Institut national de la santé et de la recherche médicale) publiée dans les comptes rendus de l'Académie des sciences américaine qui a comparé la structure de tous les bisphénols : «Sur la dizaine qui a été examinée, le bisphénol S serait le moins dangereux», Patrick Balaguer, directeur de recherche [7]. Le bisphénol S ou BPS, appelé aussi 4,4'-sulfonyldiphénol pourrait, à termes, remplacer le bisphénol A, Figure 3 :

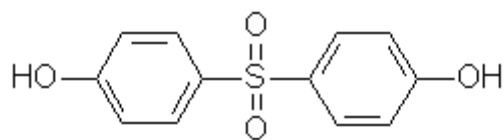


Figure 3 : Formulation chimique du BPS (base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA)

Pour plus de renseignements sur la toxicité des phtalates, il est possible de consulter l'étude Louis Saint-Laurent et Marc Rhainds [8].

Dans le domaine de l'aéronautique, il était aussi courant d'ajouter, lors de la formulation des polymères thermoplastiques, des agents anti-combustion comme des agents ignifuges bromés en remplacement des polychlorobiphényles (PCB). Néanmoins ces deux composés sont des perturbateurs endocriniens avérés [9] [10] [11]. C'est pourquoi il est récemment apparu un nouveau type d'agents anti-combustion : ce sont les hydrates métalliques.

Les hydrates métalliques (hydroxyde de magnésium ou hydroxyde d'aluminium par exemple) ont vu leur consommation rapidement augmenter durant les dernières années du fait de leur non-toxicité et de leur rapport prix/performance acceptable [12].

Il est aussi possible de rajouter des lubrifiants, des agents de démoulage, des colorants ou encore des charges permettant d'augmenter le module d'élasticité et de diminuer le coût de la matière plastique. La formulation est une étape incontournable pour pouvoir utiliser les polymères thermoplastiques via l'addition de composés chimiques. Cette étape nécessaire est rendue difficile par la réactivité de ces espèces chimiques qui peuvent se révéler toxiques lors de l'absorption par des êtres vivants.

Suite à l'étape de formulation, les granulés ou poudres peuvent être mis en forme.

1.1.1.3 Mise en forme des polymères

Selon leur formulation, les polymères thermoplastiques peuvent avoir la capacité de former des motifs cristallins ou non. On les sépare alors en deux catégories : les polymères thermoplastiques amorphes et les polymères thermoplastiques semi-cristallins. Mais, comme déjà signalé en introduction de ce chapitre, qu'ils soient amorphes ou semi-cristallins, la mise en forme des polymères thermoplastiques s'effectue selon un schéma standard. Les procédés de mise en forme des polymères thermoplastiques les plus répandus seront listés et explicités rapidement dans ce paragraphe.

L'**extrusion** est le moyen le plus répandu de mise en forme des thermoplastiques. Il permet l'obtention de produits longs à travers une filière comme des tubes, des profilés, des feuilles, des films, des plaques ou encore des câbles. La matière est ajoutée en continu sous forme de poudre ou de granulés et aboutit à la mise en forme de produits finis ou le plus souvent semi-finis (c'est-à-dire nécessitant encore une ou plusieurs étapes avant leur utilisation finale), Figure 4 :

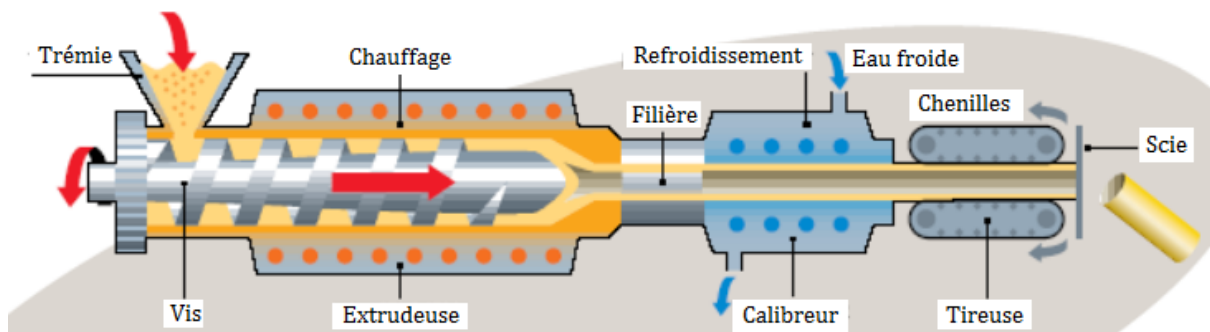


Figure 4 : Ligne de mise en forme type de polymères thermoplastiques par une extrudeuse mono-vis [13]

Le **thermoformage** concerne principalement les polymères de grandes diffusion tels que le polystyrène, le polychlorure de vinyle, le poly(acryl-butadiène-styrène), le poly(méthylméthacrylate), le polycarbonate, le polypropylène, le polyéthylène téréphtalate ou encore le polyéthylène haute densité. «Le thermoformage est l'un des grands procédés de mise en forme des polymères permettant de réaliser, à partir de feuilles ou plaques généralement extrudées ou calandrées, des objets concaves d'épaisseurs et de dimensions diverses. Il consiste à chauffer une feuille de polymère jusqu'à une température permettant sa déformation (pour les thermoplastiques amorphes, la phase de formage correspond à la plage de température au-dessus de la transition vitreuse, pour les thermoplastiques semi-cristallins la plage de formage est plus réduite et correspond au début de la plage de fusion), puis à la mettre en forme dans ou sur un moule (généralement en acier ou en aluminium). Après refroidissement, on obtient l'objet désiré. » [14], Figure 5 :

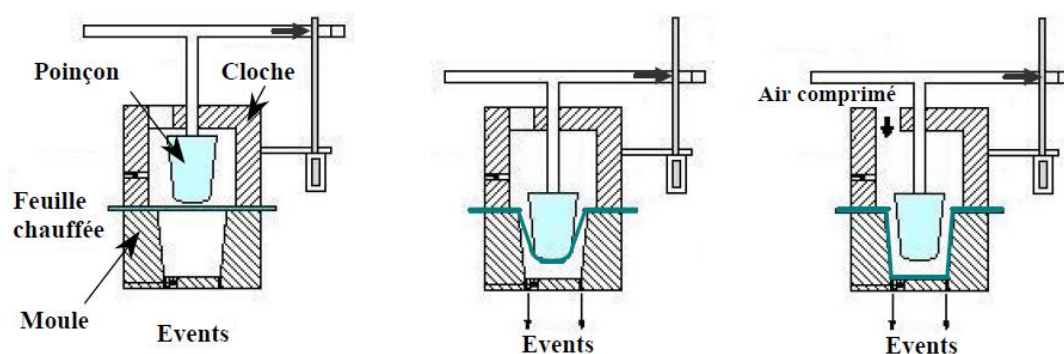


Figure 5 : Représentation schématique du procédé de formage assisté par poinçon de pré-étirage [14]

De par leur facilité à se ramollir, les thermoplastiques amorphes sont les plus utilisés [15] [16].

L'**injection** de matière thermoplastique consiste à faire rentrer un polymère fondu ou ramolli dans un moule 'froid', le polymère prend alors la forme du moule et se refroidit. Une fois que le polymère est refroidi, la pièce est éjectée du moule. Ce procédé est réservé aux productions de grande série compte tenu du coût de conception et de fabrication du moule et de la machine à injecter, Figure 6 :

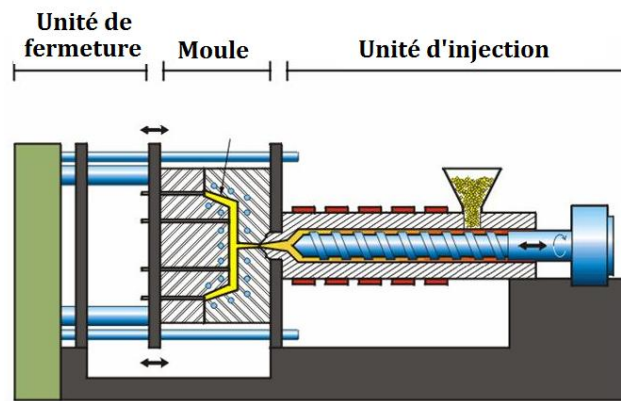


Figure 6 : Ligne de mise en forme type de polymère thermoplastique par une presse d'injection [17]

L'**injection soufflage** permet la mise en forme de pièces creuses à partir de produits semi-finis appelés "préformes". Une préforme est, dans ce cas, une pièce creuse généralement réalisée par le procédé d'injection. Cette préforme est ensuite chauffée et étirée à l'intérieur d'un moule par injection de gaz. Ce procédé est très utilisé dans la fabrication de bouteilles en PET [18]. L'extrusion gonflage consiste à réaliser la préforme et l'injection soufflage dans une même étape [19].

Il existe encore bien d'autres procédés de mise en forme des polymères thermoplastiques, comme l'**expansion moulage** (flacons, bouteilles, *etc.*) ou l'**extrusion gonflage** (sac plastique). Ces procédés génèrent des microstructures qu'il est important de contrôler car nous verrons que les microstructures pilotent elles-mêmes les propriétés mécaniques et chimiques des pièces fabriquées.

1.1.2 Microstructures et propriétés mécaniques

Les microstructures des matériaux thermoplastiques vont directement piloter leurs comportements mécaniques micro et macroscopiques. Ce lien microstructure/comportement mécanique est la base de ce paragraphe. Les microstructures observables des polymères thermoplastiques amorphes et semi-cristallins seront présentées ainsi que leurs propriétés mécaniques.

1.1.2.1 Microstructures des polymères thermoplastiques

La structure des polymères thermoplastiques peut se diviser en différentes échelles d'observation. Tout d'abord, avec un ordre de grandeur de l'ordre du dixième de nanomètre, nous retrouvons la liaison des unités de répétitions de la chaîne macromoléculaire. Comme indiqué précédemment, les unités de répétitions sont liées entre elles par des liaisons covalentes. C'est une liaison forte et directionnelle [20], ce qui signifie que les molécules liées par covalence auront tendance à adopter un angle et une distance de liaison spécifiques. Néanmoins, cette liaison forte autorise la rotation autour de l'axe de la liaison. Cette possibilité

de rotation associée à la longueur des chaînes macromoléculaires et aux possibilités de liaisons interchaînes sont à l'origine de toutes les propriétés physiques macroscopiques observables. Dans le cas d'une chaîne macromoléculaire assemblée par des liaisons covalentes simples carbonées, la distance entre les atomes de carbone sera définie selon le type de liaison, Figure 7 :

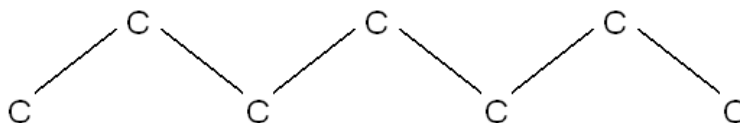


Figure 7 : Schéma d'une chaîne carbonée

Les valeurs pour cette distance entre deux atomes de carbone sont de 0,154, 0,150 et 0,146 nm pour respectivement les liaisons simples, doubles et triples. Il est important de donner un ordre de grandeur des énergies molaires pour briser ou former certaines liaisons covalentes : C-C (347 kJ/mol), C=C (614 kJ/mol), C-H (413 kJ/mol), F-F (148 kJ/mol), *etc.* Nous pouvons retenir comme ordre de grandeur d'une centaine de kJ/mol pour la simple liaison O-O (145 kJ/mol) à environ 1000 kJ/mol pour la triple liaison N≡N (945 kJ/mol).

L'existence de la possibilité d'une rotation autour de l'axe de la liaison est directement responsable de la microstructure à l'échelle supérieure : la **conformation**. Mais avant d'explicitier la notion de conformation, il est nécessaire de préciser que l'agencement des unités de répétitions peut se faire suivant une, deux ou trois dimensions formant ainsi des macromolécules mono-, bi- ou tridimensionnelles (Figure 8). C'est ce qu'on appelle la **conformité**. Les macromolécules monodimensionnelles, les plus simples, peuvent être linéaires ou ramifiées dans le cas où des accidents de liaisons peuvent apparaître et entraîner la formation d'une chaîne latérale plus courte que la chaîne principale. Parmi ces macromolécules monodimensionnelles nous retrouvons tous les polymères de grande diffusion comme les polyamides ou certains polymères hautes performances comme les poly(aryl-éther-cétone).

Les macromolécules bidimensionnelles forment des feuillets et restent rares. On les rencontre dans les polymères minéraux tels que le talc, le graphite ou encore le mica. Néanmoins, ce type de structures peut être synthétisée artificiellement mais repose sur des liaisons covalentes et non-covalentes, Figure 8 :

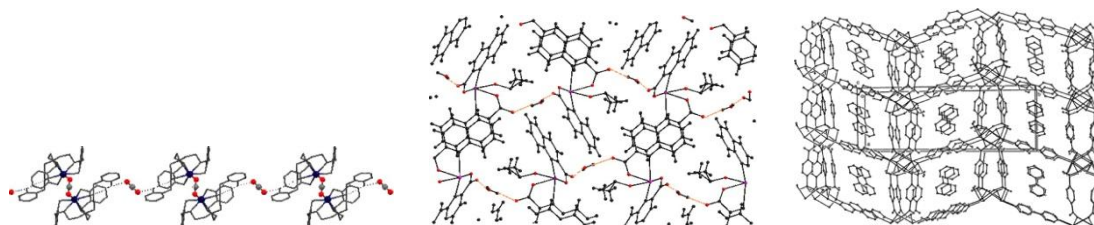


Figure 8 : Schéma de structures mono- (à gauche), bi- (au milieu) et tridimensionnelles (à droite) d'après [21]

Il est aussi possible de citer le Bleu de Prusse, qui est un polymère de coordination (en anglais Metal Organic Framework). C'est un cyanure de fer à valence mixte, Figure 9 :

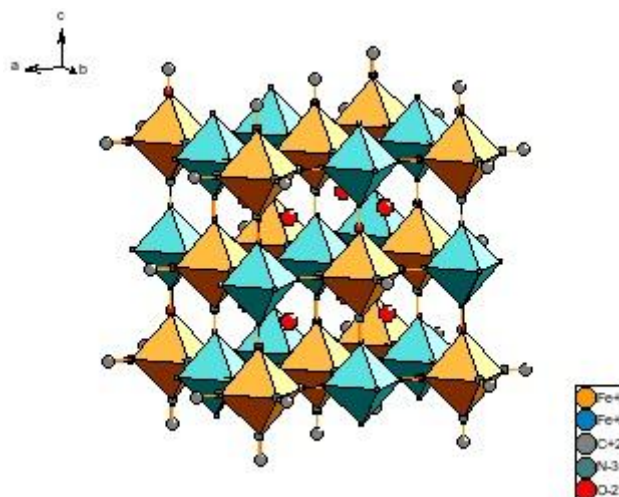


Figure 9 : Représentation simplifiée de la structure du Bleu de Prusse, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Octaèdres réguliers $[\text{FeIIC}_6]$ et $[\text{FeIIIN}_6]$ liés par des ponts cyanures. [22]

Les polymères organiques tridimensionnels ont une structure en réseau souvent réticulée. Cette famille regroupe les élastomères et les polymères thermodurcis. L'enchaînement des unités de répétitions est un paramètre microstructural important. Dans le cas d'un homopolymère tel que le polypropylène $[-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-]_n$, l'enchaînement peut se faire de différentes façons : tête à tête, tête à queue ou queue à queue, Figure 10 :

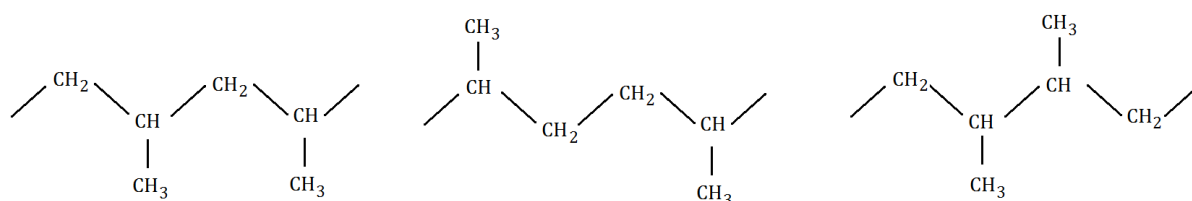


Figure 10 : Enchaînement des unités constitutives dans un polypropylène homopolymère : à gauche tête à queue ; au milieu tête à tête ; à droite queue à queue d'après [23]

De même que pour les homopolymères, les unités répétitives des copolymères peuvent prendre différents enchaînements (aléatoires, alternés, à blocs, greffés ou sous la dénomination séquencés et statistiques). De même, certains atomes ou groupes d'atomes peuvent prendre différents arrangements spatiaux. C'est ce que l'on appelle les **configurations**.

Tout ce qui vient d'être défini (nature des atomes, la régularité des enchaînements des unités de répétitions, la conformation ou encore les configurations) relève d'une échelle de quelques atomes à quelques unités de répétitions. Soit de l'ordre de l'Angstrom. C'est ce que l'on appelle la structure covalente locale et la structure conformationnelle locale.

À une échelle plus grande, nous pouvons maintenant nous intéresser à l'agencement d'une chaîne macromoléculaire entière. C'est ce qu'on appelle la structure conformationnelle globale. Ces chaînes macromoléculaires peuvent s'agencer de deux manières différentes à l'état dense. La première microstructure possible est l'état amorphe, c'est-à-dire l'absence d'ordre à longue distance. Les macromolécules sont alors enchevêtrées et adoptent une conformation en pelote statistique lorsque le matériau est à haute température, c'est-à-dire au-dessus de sa plage de fusion. Le comportement micro et macroscopique des polymères ou des phases amorphes est différent en-dessous et au-dessus de la plage de transition vitreuse. En effet, lors du passage de cette transition vitreuse, l'agitation thermique permet une plus grande liberté de mouvement

des chaînes macromoléculaires et, macroscopiquement, un état caoutchoutique est observé. En dessous de cette transition, l'état est qualifié de vitreux, il est plus rigide.

La deuxième microstructure observable est l'état cristallin. Cette possibilité de s'ordonner est due à une configuration et à une conformation globale régulière des chaînes macromoléculaires comme dans le cas du PA12 et du PEEK par exemple, Figure 11 :

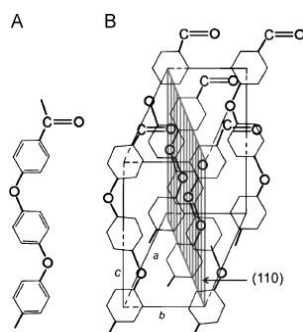


Figure 11 : (A) Conformation du PEEK et (B) unité cristalline orthorhombique de PEEK d'après [24]

Les liaisons existant entre les macromolécules sont des liaisons hydrogènes ou des liaisons de van der Waals. L'énergie de la liaison hydrogène est de 5 à 40 kJ/mol et celle de la liaison de van der Waals ne dépasse pas les quelques kJ/mol. A comparer avec les 347 kJ/mol d'une liaison covalente C-C, ces liaisons ont une faible énergie. Les polymères naturels ont tendance à cristalliser sous forme de microfibrilles (ensemble de cristallites) alors que les polymères synthétiques cristallisent majoritairement sous forme de cristaux lamellaires de l'ordre de la dizaine de nanomètres, Figure 12 :

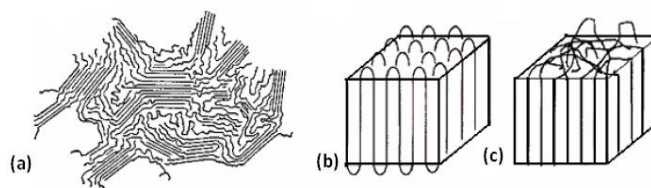


Figure 12 : (a) microfibrilles, (b) et (c) repliements successifs serrés et désordonnés formant un monocristal d'après [25]

À une échelle supérieure, ces monocristaux lamellaires peuvent s'agencer de différentes manières en structures appelées «shish kebab» ou encore en structures ayant des tailles beaucoup plus importantes, observables en microscopie optique : les sphérolites, Figure 13 :

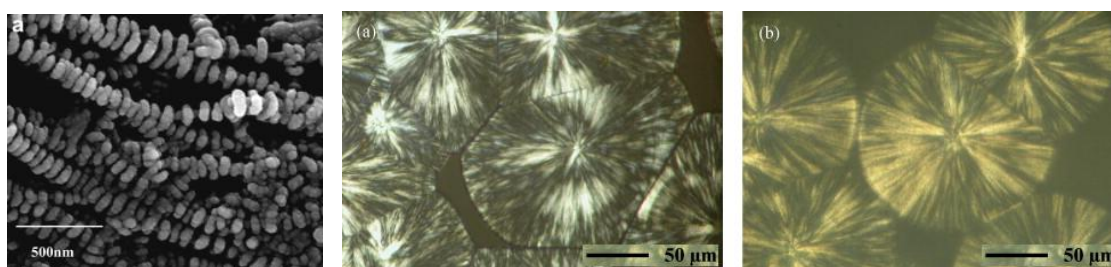


Figure 13 : À gauche structure en «shish kebab» autour de nanotubes de carbone observée au MEB d'après [26], au milieu et à droite des structures sphérolitiques du PEEK observées au microscope optique sous lumière polarisée d'après [27]

Un sphérolite est un agencement cristallin pouvant atteindre des tailles de l'ordre du millimètre. Il est composé de monocristaux lamellaires et d'une phase amorphe inter-lamellaire. En effet, un polymère semi-cristallin, du fait de sa composition de chaînes macromoléculaires de grandes tailles, ne peut avoir une structure entièrement cristalline. Une phase amorphe reste présente entre les lamelles cristallines. La taille des sphérolites dépend essentiellement de l'histoire thermique, de l'action d'agents nucléants ou encore des déformations subies par le matériau. La croissance de ces structures sphérolitiques se fait en partant d'un centre pour grandir radialement, tendant à former des sphères. Il faut retenir qu'à l'intérieur même des édifices cristallins et entre les édifices cristallins, la matière reste à l'état amorphe, Figure 14 :

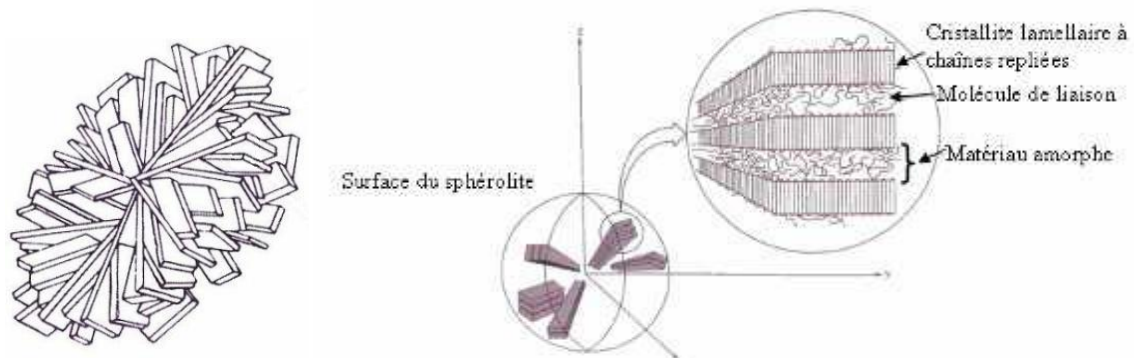


Figure 14 : Schéma d'organisation d'un sphérolite. À gauche représentation en trois dimensions d'une structure sphérolitique composée de cristallites lamellaires concentriques, à droite représentation des cristallites lamellaires à chaînes repliées [28]

Les monocristaux ordonnés ont une densité plus importante que la phase amorphe : en effet, l'agencement augmente la compacité. Cet agencement compact augmente l'encombrement stérique et limite les mouvements possibles des macromolécules par l'intermédiaire des liaisons intermoléculaires. C'est une des raisons qui explique que la résistance mécanique des édifices cristallins est plus importante que la résistance de la phase amorphe, Figure 15 :

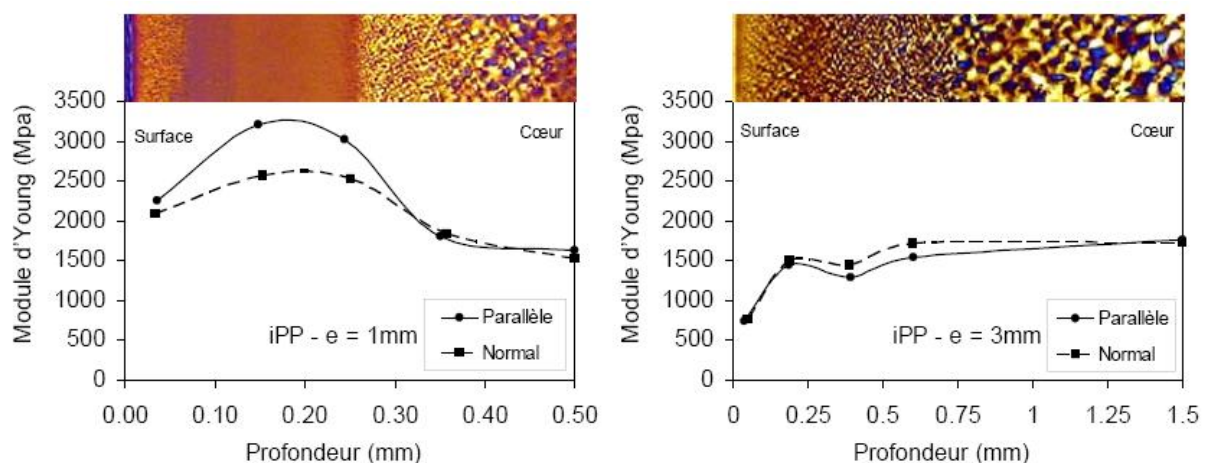


Figure 15 : Modules d'Young orthotropes dans l'épaisseur de plaques en iPP (polypropylène isotactique) injecté de 3mm (figure de gauche) et de 1 mm (figure de droite), dans les directions parallèles et perpendiculaires à l'écoulement, d'après [29].

1.1.2.2 Propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques

Ce sous-chapitre est consacré aux propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques amorphes et semi-cristallins. Les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins sont largement étudiés depuis la découverte des repliements des chaînes macromoléculaires en 1957 et notamment des structures cristallines lamellaires et des sphérolites [30] [31] [32]. La présence de structures cristallines augmente considérablement la complexité des phénomènes mis en jeu lors des déformations des ensembles de chaînes macromoléculaires. En effet, ces structures cristallines ont des propriétés mécaniques anisotropes et sont présentes dans une structure de chaîne macromoléculaire amorphe. Pour traiter ce sous-chapitre, le Traité des matériaux numéro 14 : Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques, par Hans Henning Kausch, Nicole Heymans, Christopher John Plummer et Pierre Decroly [31] a servi de point de départ. Certaines analyses ont été reprises ainsi que le découpage, très pertinent, en différents domaines de déformation, en commençant par l'élasticité caoutchoutique et en finissant par la rupture.

Élasticité caoutchoutique

Les premiers mouvements observables des macromolécules, associés aux énergies les plus faibles, sont les vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre. Si on augmente la température au-dessus de la transition vitreuse, une élasticité caoutchoutique peut être observée. Cette propriété est due à la diminution du nombre de conformations accessibles aux macromolécules en fonction de leur étirement. Cette diminution est observable pour des macromolécules longues et souples, à faibles barrières énergétiques associées aux changements de conformation et à l'existence de points d'ancrage entre les molécules [31]. L'élasticité caoutchoutique se caractérise par la possibilité qu'a le matériau de se déformer de plusieurs centaines de pourcents de façon réversible. Il est le plus souvent rencontré dans le cas des élastomères et des polymères thermoplastiques à des températures au-dessus de leur plage de transition vitreuse.

Comportement élastique et viscoélasticité linéaire

Le comportement prédominant des polymères aux faibles déformations est la viscoélasticité, c'est-à-dire un comportement élastique (réversif et conservatif) et visqueux lors d'un chargement mécanique.

Le comportement élastique implique différents modes de déformation des chaînes macromoléculaires : torsion ou rotation des liaisons, ouverture des angles de valence et allongement des liaisons primaires [31]. Ce comportement élastique est prédominant pour les températures en-dessous de la plage de transition vitreuse (ou transition α pour la phase amorphe) car les mouvements des chaînes principales et des *mères* sont bloqués (du grec $\mu\acute{\epsilon}\rho\omicron\varsigma$ qui peut se traduire par "partie", les *mères* sont donc les parties composant le polymère qui signifie étymologiquement "composé de plusieurs parties"). L'élasticité des polymères est alors directement liée au potentiel de van der Waals ce qui confère à ces matériaux un module d'Young de l'ordre de 2 GPa (ce qui sera constaté dans la suite de cette thèse pour les polyamides et les *PAEK*).

Au-dessus de la plage de transition vitreuse, des mouvements coopératifs des chaînes macromoléculaires sont autorisés. Ces mouvements coopératifs sont à l'origine du comportement visqueux des polymères et de la chute de la rigidité du matériau. Cette chute est

d'autant plus importante que le polymère thermoplastique contient une forte proportion de phase amorphe, Figure 16 :

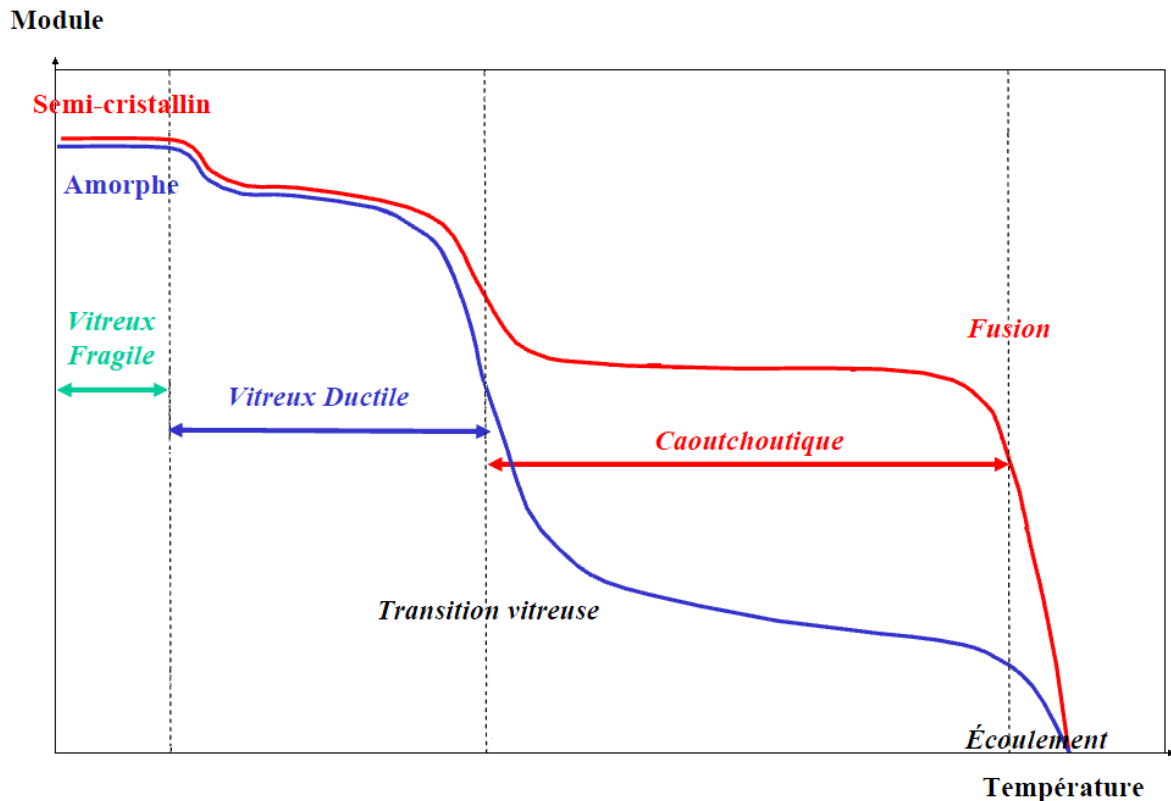


Figure 16 : Module en fonction de la température pour deux polymères, l'un amorphe et l'autre semi-cristallin, d'après Noëlle Billon [33]

En effet, les structures cristallines sont maintenues au-dessus de la transition vitreuse et participe à la résistance mécanique de l'ensemble. Cet effet est d'autant plus marqué que la rigidité de la phase cristalline est plus importante que la rigidité de la phase amorphe.

Comme il est possible de l'observer, la transition alpha qui caractérise l'activation de certains mouvements coopératifs possède des impacts importants sur la résistance mécanique des polymères dans le domaine linéaire.

D'autres mouvements moléculaires encore appelés transitions secondaires peuvent être observés par analyse mécanique dynamique : β isolés, β coopératifs ou encore γ , Figure 17. Par exemple, la relaxation β du polyéthylène est due à la mise en mouvement des morceaux de chaînes ou des branchements faisant partie de la phase amorphe du polymère [35].

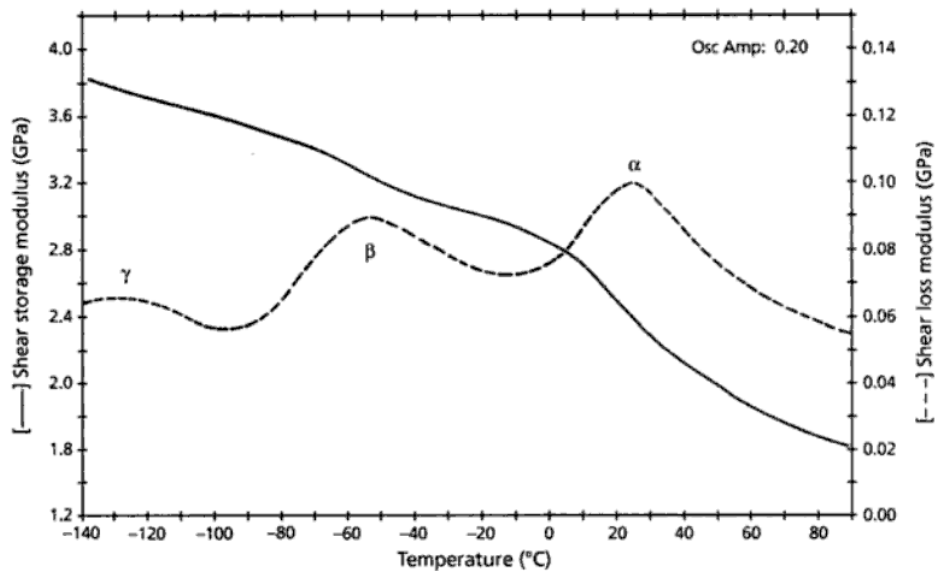


Figure 17 : Module de cisaillement du PA 6,6 semi-cristallin en fonction de la température, démontrant les transitions alpha, bêta et gamma d'après [34]

Ce comportement élastique ou viscoélastique possède une limite et passé un certain taux de déformation et/ou une certaine contrainte, le matériau ne peut retrouver son état initial de déformation. La limite est franchie et d'autres phénomènes microstructuraux apparaissent.

Limite de la viscoélasticité linéaire

Il existe plusieurs démarches possibles pour déterminer la limite de la viscoélasticité linéaire, c'est-à-dire l'état de sollicitation à partir duquel :

- il n'y a plus linéarité entre la contrainte et la déformation ou
- le principe de superposition de Boltzmann n'est plus respecté.

La méthode la plus simple est de soumettre un matériau à une sollicitation mécanique donnée (une déformation ou une contrainte), puis de supprimer la sollicitation et de vérifier s'il recouvre la "totalité" de sa déformée. C'est la méthode suivie par Bertilsson *et al.* [36]. Leur travail est centré sur le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) et leur mode opératoire est le suivant : le matériau est soumis à une contrainte en fluage, puis est relaxé durant 1000 secondes et dès que 1 % de déformation est toujours observable la limite de la viscoélasticité linéaire est atteinte. Ils ont ainsi montré que dans le cas du PMMA, cette limite est liée aux mécanismes pilotant la transition sous vitreuse β ($T_\beta < T_\alpha$).

Une méthode plus complexe peut être suivie, basée sur la théorie thermodynamique de Reiner et Weissenberg [37]. O.S. Brüller *et al.* ont suivi cette théorie en la simplifiant, eux aussi pour le cas du PMMA, afin de déterminer non pas une limite de viscoélasticité linéaire en termes de déformation ou de contrainte mais une fonction des deux, établissant ainsi un critère énergétique [38]. Ces limites sont fréquemment utilisées comme critère de dimensionnement de structures.

Écoulement plastique

Une fois que la limite d'élasticité ou de la viscoélasticité est dépassée le polymère thermoplastique se comporte mécaniquement de façon non-linéaire, la déformation n'est plus proportionnelle à la contrainte appliquée et une déformation plastique est observée. La

complexité et la diversité des mécanismes liés aux déformations plastiques des matériaux ont conduit les physiciens à adopter un formalisme mathématique de plus en plus complexe afin de décrire leur comportement. Le but n'est pas de présenter ici ce formalisme mais plutôt de s'intéresser aux mécanismes microstructuraux qui conduisent à la plasticité.

Cette plasticité fait l'objet d'intenses études et notamment au sein du Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire (UMR 7615) de l'ESPCI sur les polymères amorphes tels que les copolymères de PMMA, les polycarbonates aromatiques, les polyamides semi-aromatiques, le PVC plastifié ou encore les résines époxy-amines [39]. Leurs conclusions, basées sur leurs analyses bibliographiques et leurs expériences, ont montré que l'écoulement plastique a nécessairement pour origine des mouvements coopératifs de type α et plus rarement β et que le seuil de plasticité met en jeu des mouvements β (soit isolés, soit coopératifs).

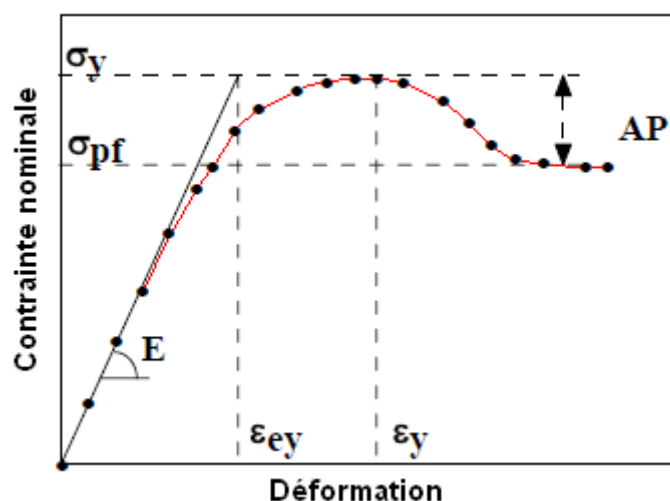


Figure 18 : Schématisation d'une courbe de traction d'un polymère amorphe et des grandeurs caractéristiques d'une courbe contrainte/déformation (E est le module d'élasticité, σ_{pf} la contrainte d'écoulement plastique, $\epsilon_{ey} = \sigma_y / E$, σ_y et ϵ_y la contrainte et la déformation au seuil de plasticité et AP = $\sigma_y - \sigma_{pf}$ l'adoucissement plastique)[39]

Le cas des polymères amorphes est à cet égard le plus simple pour l'identification des mécanismes microstructuraux responsables des déformations plastiques, comme le crazing [40]. Mais la plupart des polymères thermoplastiques synthétiques présentent une phase cristalline. Étant donné les énergies de liaison intra et interchaînes, la déformation des phases cristallines ne peut s'opérer que par glissement dans les plans contenant l'axe principale des chaînes macromoléculaires [41]. Les énergies de cisssions critiques résolues dans ces cristaux étant liées au potentiel de van der Waals tout comme le module d'Young. Schultz dès 1974 a proposé un mécanisme de fragmentation des lamelles cristallines, Figure 19 [42] :

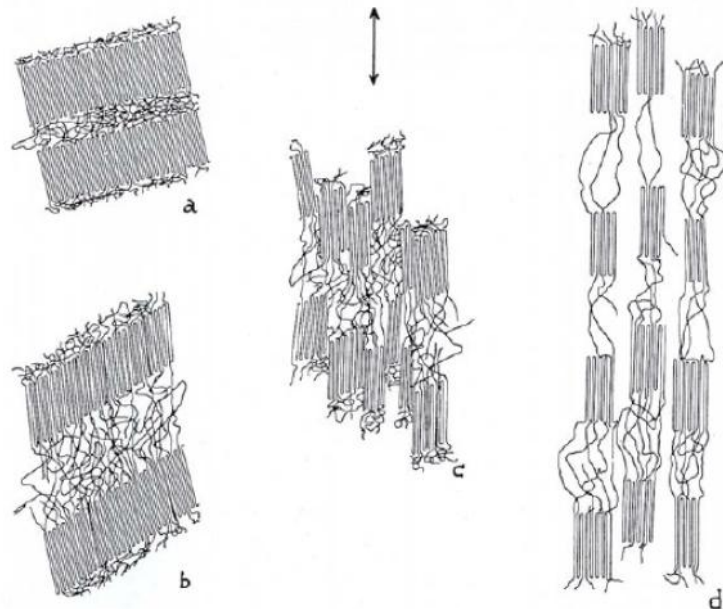


Figure 19 : Etapes successives du mécanisme de fragmentation des lamelles cristallines selon le modèle de Schultz [42]

Rupture

La rupture, des polymères semi-cristallins et amorphes, peut être due à plusieurs phénomènes microstructuraux comme la coalescence de cavités ou de microfissures (appelées aussi craquelures). Il est possible de regrouper les polymères thermoplastiques suivant leur classe de comportement macroscopique, Figure 20 :

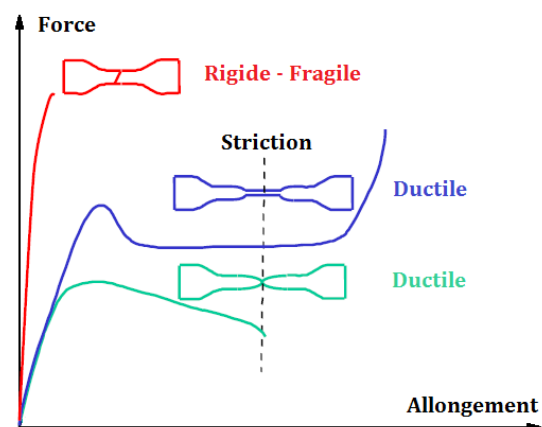


Figure 20 : Trois grandes classes macroscopiques de comportement mécanique des matériaux polymères thermoplastiques [33]

Ces modes de comportement sont influencés par plusieurs paramètres intrinsèques au matériau, comme la masse molaire, le degré d'enchevêtrement, la fraction de phase cristalline ou encore la présence de défaut à l'intérieur ou en surface de l'échantillon. De même, certains paramètres extrinsèques entrent en jeu, comme la température, Figure 21 et Figure 22 :

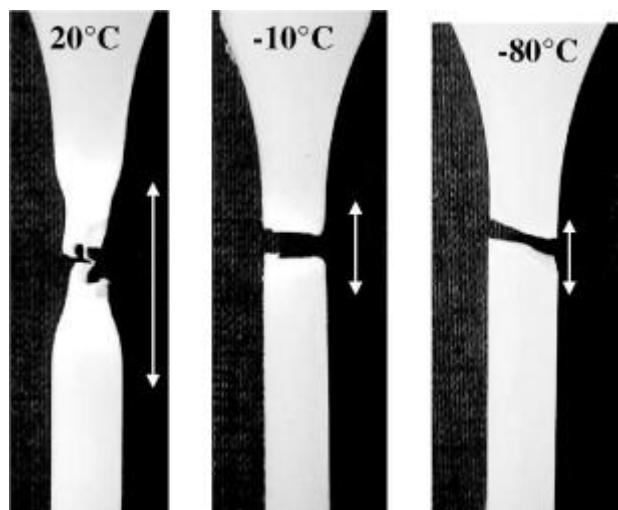


Figure 21 : Diminution de la zone blanchie (flèches) avec l'abaissement de la température [43]

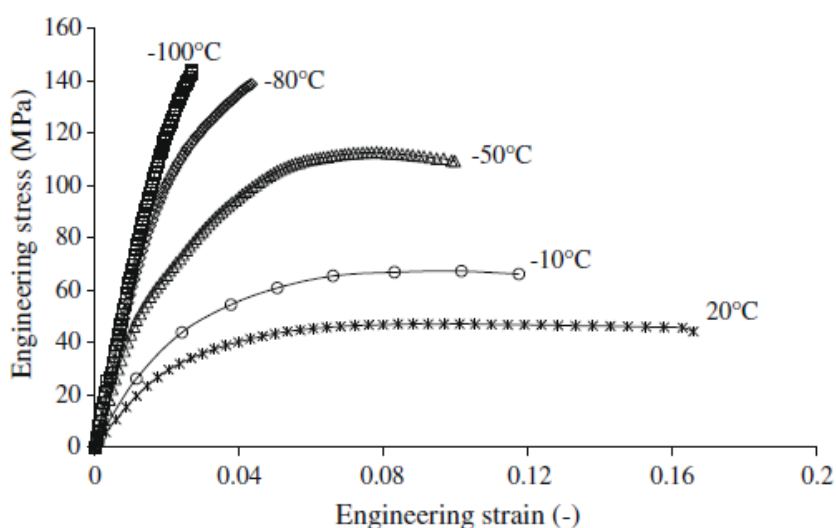


Figure 22 : Courbes de contrainte en fonction de la déformation d'éprouvettes en PVDF soumises à une contrainte en traction [43]

Ainsi L. Laiarinandrasana *et al.* [43] ont montré l'influence de la température sur le comportement mécanique du PVDF. Un passage de -80 à 20 °C (la transition vitreuse du PVDF se situe vers -42 °C) conduit la matière à se comporter fragilement puis ductilement avec apparition d'un seuil d'écoulement.

De même que la température, d'autres paramètres extrinsèques influencent la rupture comme la vitesse et le type de sollicitation (traction, compression, cisaillement).

Ces mécanismes de rupture, tout comme les différents mécanismes de déformation, sont directement liés aux microstructures. Comme l'ont montré Jai-Ni Chu *et al.* dans leur étude sur l'influence de la microstructure du PEEK sur sa résistance à la rupture, et notamment de la taille moyenne des sphérolites [44]. C'est pourquoi dans tout le déroulement de cette étude une attention particulière est donnée à la caractérisation microstructurale en vue de mieux comprendre les modifications appliquées à la matière et ses répercussions sur la tenue mécanique des matériaux utilisés et sur leur mode de ruine.

1.2 Frittage sélectif par laser des polymères thermoplastiques

Après avoir passé en revue la plupart des procédés conventionnels de la plasturgie, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la mise en forme des polymères thermoplastiques par frittage sélectif par laser. Dans un premier temps, le fonctionnement du procédé sera décrit de la conception de la pièce à son post-traitement. Puis les propriétés de la matière d'apport du procédé (poudre polymère) seront décrites en détails. Les différentes microstructures générées par le procédé et présentées dans la bibliographie seront détaillées, tout comme les propriétés mécaniques des matériaux frittés/fondus. Les stratégies d'optimisation des paramètres du procédé seront présentées. Une brève introduction aux modèles de comportement mécanique et plus particulièrement au modèle GTN (Gurson-Tvergaard-Needleman) sera faite. Enfin les applications du procédé seront abordées.

1.2.1 Principe général de fonctionnement du procédé

Il est possible de situer les débuts du prototypage rapide avec les travaux importants de Hideo Kodama dans les débuts des années 1980 [45]. Suite à ses travaux, les États-Unis ont mis un effort particulier à développer les techniques de prototypage rapide car elles permettent de mettre en production plus rapidement les nouveaux produits [46]. Néanmoins le premier brevet de la technologie de consolidation sélective de poudre métallique par un laser date de 1971 et provient d'un inventeur français : Pierre Ciraud [47]. Il est à noter que l'on parle de prototypage rapide dans le cas de la génération d'une pièce prototype. Dans le cadre de cette thèse, seuls sont mentionnés les termes de fabrication «directe» ou additive car les pièces sont fabriquées à partir de fichiers numériques et par ajout de matière (le terme "directe" est un abus de langage car il existe des étapes intermédiaires complexes entre le fichier numérique et la fabrication à proprement parler). Cette transition du prototypage vers la fabrication a été possible suite aux améliorations successives des machines de fabrication (puissance, focalisation et pilotage du laser, mécanique de déplacement du piston de fabrication, etc.), de la matière d'apport (poudres) et des méthodes d'optimisation des paramètres de fabrication.

Le procédé de frittage sélectif par laser est un procédé additif couche par couche, c'est-à-dire que de la matière est ajoutée à la pièce au cours de sa fabrication [48]. Il s'agit donc d'un procédé qui s'oppose aux procédés par enlèvement de matière où un outil, de tournage ou de fraisage par exemple, vient retirer de la matière à la pièce à mettre en forme. Andreas Gebhardt découpe ainsi ces procédés en quatre étapes majeures [48], Figure 23. Ainsi la première étape de la fabrication par frittage sélectif par laser est la conception assistée par ordinateur ou la numérisation d'une forme réelle (rétro-ingénierie) dans les trois dimensions de l'espace. Il est ainsi possible de numériser une forme réelle à partir d'un scanner médical par exemple [49]. La deuxième étape consiste à découper le modèle numérique en couches. Cette étape peut se diviser en deux, tout d'abord il faut déterminer la meilleure direction de fabrication de la pièce et enfin définir l'épaisseur des couches désirées. La meilleure direction de fabrication doit prendre en compte l'anisotropie des propriétés mécaniques liée au procédé et l'effet de l'orientation des couches sur l'aspect des surfaces (contre-dépouilles).

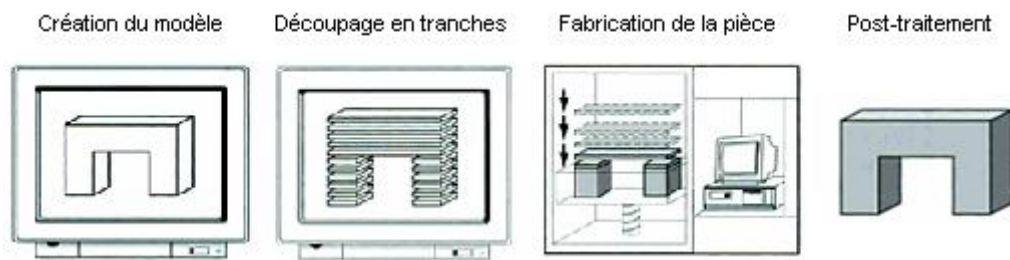


Figure 23 : Chaîne du processus selon Gebhardt [48]

Les épaisseurs des couches sont ensuite déterminées en fonction des possibilités de la machine, des poudres thermoplastiques et du coût de la pièce. En effet plus les épaisseurs seront faibles, meilleure sera la précision dimensionnelle de la pièce mais plus les temps de fabrication seront longs et donc plus les coûts de la pièce fabriquée seront élevés.

La troisième étape est la fabrication de la pièce.

La dernière étape est le post traitement de la pièce. Il peut se résumer à simplement récupérer la pièce dans le bac de fabrication et éliminer la poudre non consolidée. Il peut aussi être complété par un microbillage, soufflage, polissage, l'application d'un revêtement ou encore par un traitement thermique.

Les travaux de thèse n'ont concerné que l'étape de fabrication de la pièce. La création du modèle numérique, le découpage ou les post-traitements ne seront pas abordés (hormis le traitement thermique sur certaines pièces).

Les deux fabricants principaux de machines de frittage sélectif par laser de polymères thermoplastiques sont 3D Systems Inc. [50] et EOS GmbH [51]. Ces deux fabricants de machines utilisent le même principe général de fonctionnement, Figure 24 :

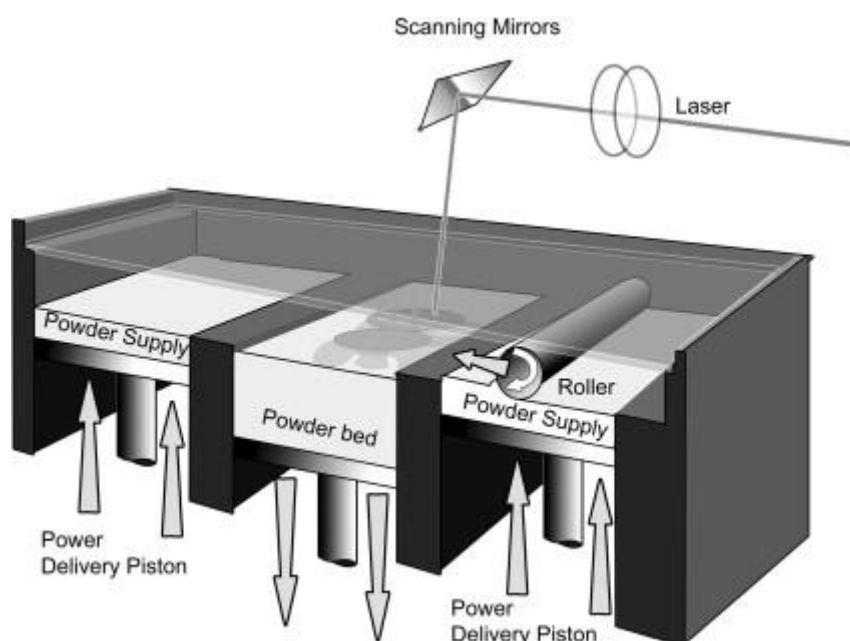


Figure 24 : Schéma du procédé selon Hopkinson *et al.* [53]

Le matériau d'apport est une poudre de polymère thermoplastique. Lors de la mise en forme, la poudre est placée dans un ou deux bacs d'approvisionnement. Ce ou ces bacs d'alimentation, ainsi que la machine entière, sont ensuite chauffés durant 1 à 2 h afin d'atteindre l'équilibre thermique. La poudre est ensuite étalée sous la forme d'un lit de poudre d'environ 80 à 150 μm d'épaisseur, typiquement 120 ou 150 μm pour le polyamide 12. La couche de poudre se trouve alors, par convention, dans le plan XY de fabrication. Cet étalement se fait à l'aide d'un rouleau ou d'un racleur (en acier ou en céramique), lui-même pouvant aussi être chauffé. Afin d'obtenir une consolidation satisfaisante des couches de poudre, la température à la surface du bac de fabrication peut être maintenue proche du début de fusion des plus petits cristallites de la matière [54] [55]. Il est aussi possible de choisir une température inférieure à la température de transition vitreuse pour fritter des poudres composées de *PEEK* (110 ou 140 °C comparés à une température de transition vitreuse de 143 °C) [56]. Une fois que quelques couches sont déposées dans le bac de fabrication, un laser vient insoler la zone souhaitée pour obtenir la fusion totale ou partielle des particules de poudre et ainsi permettre la consolidation. La consolidation se fait à l'état solide et à l'état liquide, c'est pour cela qu'on ne parle pas de fusion sélective par laser mais bien de frittage dans le cas des thermoplastiques. Il serait d'ailleurs plus juste d'utiliser le terme de frittage en phase liquide [57].

La stratégie de balayage des surfaces par le faisceau laser est un des facteurs clés du procédé *SLS*. De façon classique plusieurs stratégies sont observables :

- le hachurage de la surface suivant le même vecteur,
- le hachurage de la surface suivant la même direction mais avec des sens différents, le laser effectue ainsi des aller-retours parallèles,
- même stratégie que précédemment mais une étape de contournement vient compléter la consolidation des bords de la pièce à fabriquer (afin de compenser la déperdition de chaleur et/ou obtenir un meilleur état de surface de la pièce fabriquée).

Il existe encore de nombreuses techniques de balayage comme le découpage de la surface à consolider en carrés, adapter la stratégie de balayage à la forme de la surface à consolider ou encore adapter la stratégie pendant la fabrication en mesurant les champs de température de façon à minimiser les gradients de température.

Une fois que la première couche est consolidée, le bac de fabrication descend de 80 à 150 μm (dans le sens Z) et une nouvelle couche est étalée à sa surface par un racleur ou un rouleau. La stratégie de balayage est adaptée à cette nouvelle couche et la surface souhaitée est consolidée. La machine procède ainsi par itération jusqu'à l'obtention du volume complet de la pièce. Une fois que le volume complet de la pièce est obtenu, il est préférable de continuer à étaler une dizaine de couches et de laisser refroidir le bac de fabrication avant de récupérer les pièces fabriquées. La durée de refroidissement est généralement directement liée à la durée de fabrication. Si la fabrication des pièces a duré 12 h, 12 h supplémentaires seront nécessaires avant de pouvoir récupérer les pièces au centre du bac de fabrication. La poudre non consolidée peut ensuite être, dans certains cas, tamisée et réutilisée pour un cycle de fabrication, c'est ce qu'on appelle le recyclage. Mais, il est nécessaire de connaître en détails l'évolution des propriétés de cette poudre pour ne pas dégrader la qualité des pièces fabriquées. Un effet peau d'orange est parfois observé suite à un taux de matière recyclé trop important à l'intérieur de la poudre, Figure 25.

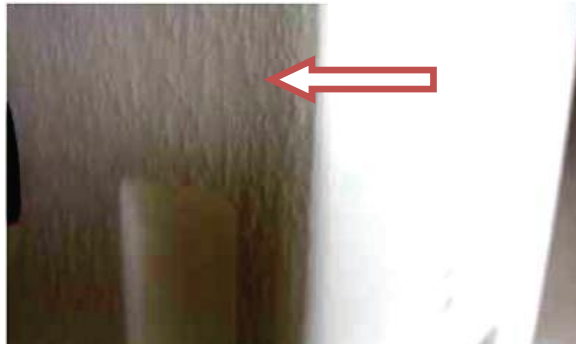


Figure 25 : Photographie d'une pièce en PA12 consolidée par laser présentant un effet peau d'orange dû à l'augmentation de la viscosité de la poudre consécutif à un trop grand nombre de cycles de recyclage, d'après Kruth *et al.* [58]

1.2.2 Poudres de polymères dans le cadre du SLS

Les milieux particuliers concernés se composent de particules de quelques dizaines de micromètres. C'est pour cela que le terme de « poudre » est employé, par opposition à « nanopoudre » pour des milieux composés de particules nanométriques ou « granule » pour des tailles de l'ordre du millimètre. Pourquoi s'intéresser aux propriétés des poudres utilisées ? En effet, le but final du projet est d'obtenir des matériaux homogènes ayant de bonnes propriétés mécaniques et de pouvoir fabriquer des pièces avec une géométrie complexe et "précise". Or, des études ont montré l'influence des propriétés des poudres de polymères thermoplastiques sur la qualité des pièces fabriquées par *SLS*. C'est pourquoi le chapitre 2 est entièrement consacré à la caractérisation des poudres et à leur recyclage.

1.2.2.1 Aptitude à l'écoulement

Il est nécessaire que la poudre s'écoule de manière continue afin de former des couches uniformes et ainsi pouvoir obtenir un matériau fondu/fritté lui aussi homogène. C'est la première condition d'utilisation d'une poudre pour une machine de fabrication additive. Lors de l'étalement de la poudre, le comportement mécanique du milieu particulier est alors gouverné par quatre phénomènes :

- les forces interparticulaires, par exemple les forces de van der Waals, les forces induites par le contact des particules entre elles ou encore les forces électrostatiques (il a été rapporté un cas d'impossibilité d'étalement de poudre en polyamide 12 à cause de l'électricité statique),
- la force de gravité,
- les forces induites par le contact des particules avec les parois extérieures (rouleaux, bac de fabrication, *etc.*),
- les forces dues à la présence dans le milieu d'une phase supplémentaire (l'eau par exemple).

Ces différents phénomènes, contrôlant l'écoulement des poudres, sont déterminés par de nombreux paramètres : la morphologie, l'énergie de surface, la granulométrie, la rugosité des

particules, la surface de contact entre les particules, la dilatance, la reprise en eau, les propriétés diélectriques du matériau (chargement électrostatique), la densité, les additifs, *etc.* L'étude de l'influence et de l'interaction de ces paramètres est complexe et nous nous limiterons, dans le cas de cette thèse, à des mesures quantitatives de la morphologie des particules et des mesures qualitatives de la coulabilité des poudres.

1.2.2.2 Morphologie des particules

Il a été montré que la taille des particules influençait la précision des pièces obtenues par SLS [59] [60]. En effet, la précision des pièces est directement liée à l'épaisseur des couches déposables. Plus l'épaisseur de la couche est faible, meilleure sera la définition de la pièce, Figure 26. De plus, l'épaisseur minimale de couche déposable est directement liée à la taille maximale des particules de la poudre. Il n'est ainsi pas possible de déposer une épaisseur de couche de 100 μm si la poudre contient des particules sphériques ayant un diamètre supérieur.

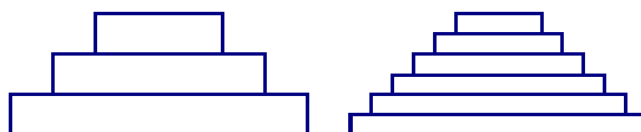


Figure 26 : Schématisation de la précision de pièces obtenues en fonction de l'épaisseur des couches déposées

Il est aussi avéré que l'existence d'une assez large distribution granulométrique de la poudre peut conduire à la désintégration des particules les plus petites lors du passage du faisceau laser [58]. Cette désintégration dégage des fumées qui peuvent venir se déposer sur la fenêtre de protection du faisceau laser ou encore sur les radiants infrarouges placés au dessus du bac de fabrication. Il est donc possible que lorsque le laser insole une petite particule elle se vaporise et lorsqu'il insole une particule de taille supérieure, il n'y ait pas dégradation.

De même, il est préférable d'une part que les particules soient de forme sphérique pour faciliter l'écoulement de la poudre lors de sa mise en couche, et d'autre part il convient de limiter le frottement interparticulaire pour atteindre une importante densité apparente du lit de poudre d'après [58].

Il a aussi été montré, notamment par Athreya *et al.* [61], que dans le cas de poudres contenant du noir de carbone comme agent de modification d'énergie de surface, notamment le polyamide 12 Vestosint® X 1553 (Evonik Industries) additionné avec du noir de carbone Ketjenblack® EC 600 (Akzo Nobel Polymer Chemicals LLC), l'absorption du faisceau laser est plus importante en raison de la présence de noir de carbone. Or cet échauffement local peut conduire à une dégradation thermique du polymère [62].

La silice est très fréquemment utilisée pour diminuer l'énergie de surface γ_{sg} des particules de poudre thermoplastique. Les particules de poudre se regroupant en amas (ou flocules), la présence de silice tend à diminuer le phénomène de floculation et améliore ainsi la coulabilité de la poudre. Cet effet est aussi vrai pour le noir de carbone (nanoparticules de carbone sous forme amorphe) ou le TiO_2 .

1.2.2.3 Présence d'eau

L'eau est un des principaux facteurs responsables du vieillissement physique et chimique des polymères. Ce vieillissement concerne à la fois les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcis à plus ou moins long terme (jusqu'à plusieurs années). Il est prouvé que l'absorption d'eau ne se produit que dans la phase amorphe et modifie l'interface phase amorphe/phase cristalline [63]. Bastioli *et al.* ont aussi montré que l'absorption d'eau à l'intérieur de la phase amorphe des thermoplastiques semi-cristallins diminuait leur température de cristallisation [64].

L'effet, sûrement le plus connu, de l'eau sur les polymères est l'augmentation de la mobilité des chaînes, agissant ainsi comme un plastifiant et diminuant de fait la température de transition vitreuse. Une hydrolyse des chaînes polymères peut également apparaître.

L'eau peut alors modifier certaines propriétés mécaniques comme la contrainte à rupture, l'élongation à rupture et même dans le domaine élastique le module d'Young des polymères [65]. Cette eau peut donc dégrader les propriétés mécaniques des thermoplastiques avant, pendant et après la mise en forme et diminuer la coulabilité des poudres notamment par la formation de flocules ou de granules, Figure 27 :



Figure 27 : Talus de PPA présentant des flocules

L'état floculé ou aggloméré est le contraire d'un état dispersé et a une très forte influence sur la capacité de mouvement d'un milieu particulaire (terminologie employé par Stumm et Morgan 1981). Les développements théoriques de la floculation peuvent être trouvés dans les ouvrages de Sposito (1989), Hunter (1992), Quirk (1994) et Lykléma (2000).

Nous retiendrons que l'eau présente dans la poudre joue le rôle de pont(s) interparticulaire(s) favorisant la granulation, limitant la coulabilité de celle-ci [66] et pouvant, immédiatement ou à terme, dégrader les propriétés des matériaux consolidés.

1.2.2.4 Propriétés thermiques

Il existe deux types de thermoplastiques, les semi-cristallins et les amorphes. À basse température, le module d'Young (noté E) d'un matériau thermoplastique est indépendant de la masse molaire du polymère et de sa nature (semi-cristallin ou amorphe) ; il est de l'ordre de 2 GPa comme nous l'avons précédemment vu. À la température de transition vitreuse, E chute d'un ordre de grandeur pour atteindre un premier plateau correspondant au passage d'un solide rigide à un solide souple. Dans le cas d'un matériau semi-cristallin, ce n'est que lors de la fusion des domaines cristallins que le module chute à quelques MPa. Lors de ces différentes étapes, le

volume du matériau va changer de deux façons différentes selon qu'il est semi-cristallin ou amorphe, Figure 28 :

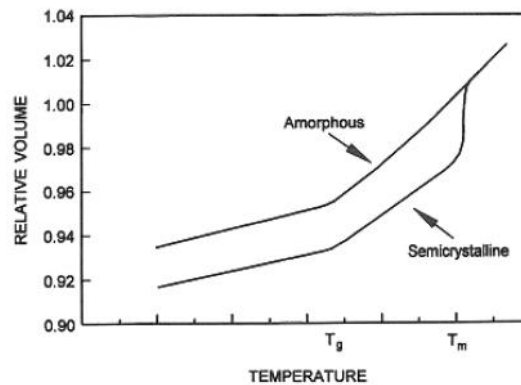


Figure 28 : Comparaison des volumes relatifs entre un polymère semi-cristallin et un polymère amorphe d'après Beaman, J. J. *et al.* [67]

Une augmentation rapide de la densité du polymère semi-cristallin est observée lorsque sa température descend en dessous de T_f (température de fusion, T_m dans la Figure 28), alors que pour un polymère amorphe cette chute rapide n'a pas lieu. Cette modification de densité est due à la cristallisation du polymère semi-cristallin consistant dans le réarrangement partiel de sa phase amorphe en une phase cristalline ordonnée.

Cette cristallisation est responsable, dans le cas du frittage sélectif par laser, d'une distorsion des pièces fabriquées et d'une imprécision géométrique [58]. Il est néanmoins possible de réduire cet effet en chauffant la poudre polymère lors de l'étape de fabrication à une température juste en dessous de la fusion des premiers cristallites (soit environ une trentaine de degrés en-dessous du pic de fusion dans le cas du PrimePart) d'après [50].

Les polymères amorphes ont donc un avantage dans la mesure où ils ne présentent pas de chute rapide de leur densité, réduisant ainsi la distorsion des pièces lors de leur fabrication.

De même, toujours d'après J.-P. Kruth *et al.* [58] il n'est pas possible de mettre en forme par frittage sélectif par laser les thermoplastiques semi-cristallins ne présentant pas un unique pic de fusion ou deux pics proches (éloignés typiquement de 5 à 10 °C), Figure 29 :

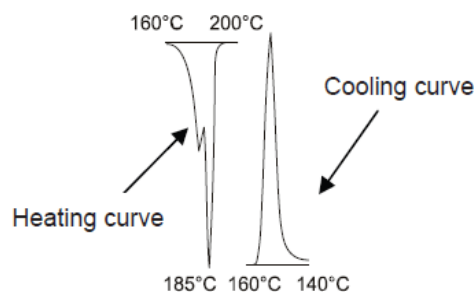


Figure 29 : Poudre commerciale ne présentant pas d'unique pic de fusion (à gauche) et pic de recristallisation à partir de l'état fondu (à droite) [58]

De plus, d'après Monica M. Savalani [68], il est aussi nécessaire que ce pic de fusion soit étroit, Figure 30 :

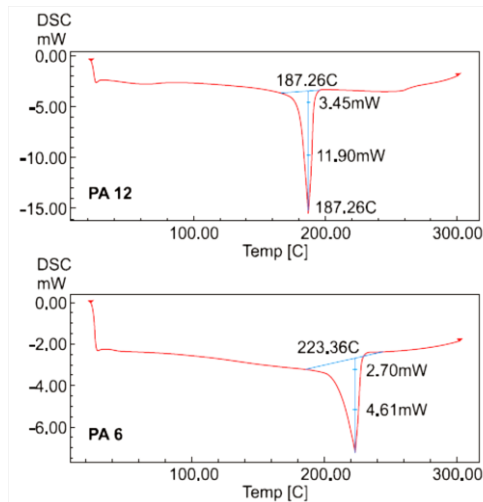


Figure 30 : Thermogramme DSC du PolyAmide 12 (Duraform®) et du PA6 [68]

Il a aussi été démontré qu'il y avait un lien direct entre d'une part l'écart de température entre le pic de fusion (T_{pm} ou T_f) et celui de recristallisation (T_{pc} ou T_c), et d'autre part l'apparition de contraintes internes lors de la fabrication des pièces en frittage laser sélectif [69]. En effet, plus les pics de fusion et de cristallisation en phase liquide seront éloignés, plus le matériau polymère restera de temps à l'état amorphe lors de la fabrication (à une vitesse de refroidissement donnée). La différence de température de fusion et de cristallisation en phase liquide est communément appelée "fenêtre de frittage", Figure 31 :

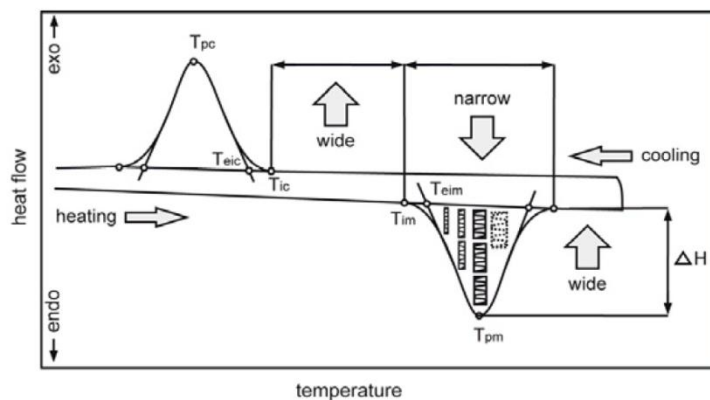


Figure 31 : Thermogramme DSC et propriétés requises d'un thermoplastique pour être utilisé en SLS par Drummer *et al.* (T_{pc} la température au pic de cristallisation, T_{eic} la température initiale de cristallisation extrapolée, T_{ic} la température initiale de cristallisation, T_{im} la température initiale de fusion, T_{eim} la température initiale de fusion extrapolée, T_{pm} la température du pic de fusion et ΔH la hauteur du pic de fusion) [59]

Il a encore été démontré que plus l'enthalpie de fusion ΔH_c du thermoplastique semi-cristallin est élevée, meilleur est l'état de surface [58], tout comme il est nécessaire de pouvoir obtenir des couches de poudre homogènes en termes d'épaisseur, de densité relative et de température à la surface du bac de fabrication pour obtenir une bonne qualité matière [50].

Aujourd'hui, ces ensembles de conditions ont réduit la production de pièces fonctionnelles majoritairement à la famille des polyamides [70, 71, 72, 73, 74, 75, 76].

Néanmoins, de plus en plus de recherches se focalisent sur l'utilisation de poudre en PEEK pour son caractère biocompatible [24, 27, 44, 77, 78, 79, 80]. Ces recherches et développements

ont abouti récemment à la commercialisation d'une machine de fabrication additive basée sur une poudre de *PAEK* par la société EOS GmbH.

1.2.3 Matériaux consolidés et étude paramétrique du procédé

Les machines de fabrication additive sont équipées de systèmes de pilotage permettant de faire varier dans une large gamme les paramètres de fabrication (et plus particulièrement les anciennes technologies de machines ou les machines utilisées pour la recherche). Faire varier ces paramètres conduit à soumettre la matière à des traitements différents : vitesse de montée en température, température maximale, temps de maintien à l'état fondu de la matière, *etc.* Ces différents traitements conduisent à l'obtention de microstructures variables. Or, il a été présenté que les microstructures des matériaux pilotent directement leurs propriétés mécaniques. C'est pour cette raison qu'il est fréquent que les études présentent l'influence des paramètres sur les microstructures et sur les propriétés mécaniques.

Dans ce paragraphe, les microstructures et les propriétés mécaniques des thermoplastiques mis en forme par *SLS* et présentées dans la bibliographie sont détaillées. Puis, dans un second temps, un récapitulatif des stratégies d'études paramétriques est exposé.

1.2.3.1 Microstructures des thermoplastiques mis en forme par *SLS*

Les microstructures des matériaux obtenus après frittage sélectif par laser sont le lien direct entre le procédé de fabrication et les performances mécaniques des matériaux.

Il est à la fois possible d'évaluer la qualité du procédé et d'appréhender les performances mécaniques des pièces fabriquées. C'est pourquoi dans certains cas, l'optimisation du procédé en termes de tenue mécanique ne se fait pas à partir d'essais mécaniques mais uniquement sur les caractéristiques microstructurales et en particulier sur la mesure du taux de pores (porosité). En effet, il apparaît que les matériaux mis en forme par *SLS* présentent des pores, c'est-à-dire des inclusions de gaz [61], Figure 32 :

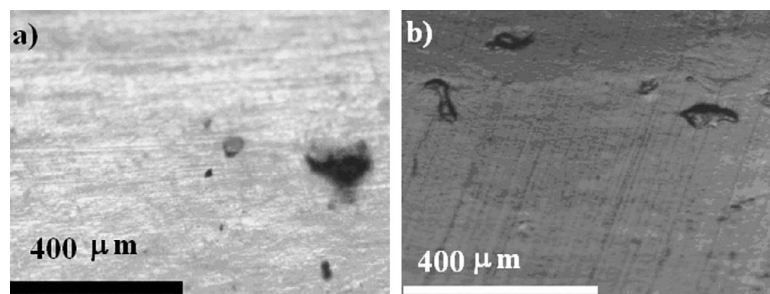


Figure 32 : Cliché en microscopie optique utilisé pour la mesure de la porosité de matériaux en polyamide (a) et en polyamide plus du noir de carbone (b) mis en forme par *SLS*, d'après [61]

Certaines études montrent un lien direct entre résistance mécanique et porosité [67]. La première cause de présence de pores à l'intérieur des matériaux consolidés est la présence de gaz dans le lit de poudre avant le frittage/fusion. Ce gaz n'est, dans la majorité des cas, que partiellement évacué vers l'extérieur de la pièce. La deuxième raison peut être une dégradation

des macromolécules sous l'impact du faisceau laser conduisant à une pyrolyse du matériau et à la production locale de gaz [61].

Certaines études mettent en évidence que la microstructure des matériaux consolidés laisse apparaître des particules de poudre non fondues durant la consolidation, Figure 33 :

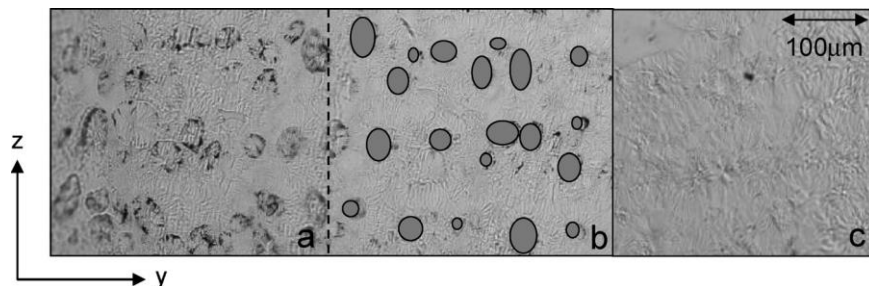


Figure 33 : Cliché en microscopie optique de coupes microtomiques d'échantillons en PA12, mise en forme par SLS, avec différentes puissances laser, 9.5 W (a), 9.5 W avec ajout manuel des ellipses représentant les coeurs des particules non-fondues et 11.5 W (c) (aucun cœur observable), d'après Hopkinson *et al.* [81]

Les auteurs utilisent deux techniques pour quantifier le taux de particules fondues (degree of particle melt, DPM) dans le cas du polyamide 12. La première de ces techniques est l'observation directe par microscopie optique (Figure 33) ; la seconde, l'utilisation de la DSC. Pour cela ils supposent que le polyamide 12 contient deux phases cristallines gamma, que l'on peut différencier par DSC et que l'une provient des particules fondues et l'autre des particules non fondues. Il est alors possible de remonter à la fraction de polyamide 12 n'ayant pas fondue (Figure 34). Cette technique avait été précédemment démontrée par Zarringhalam *et al.* [76] et Majewski *et al.* [82].

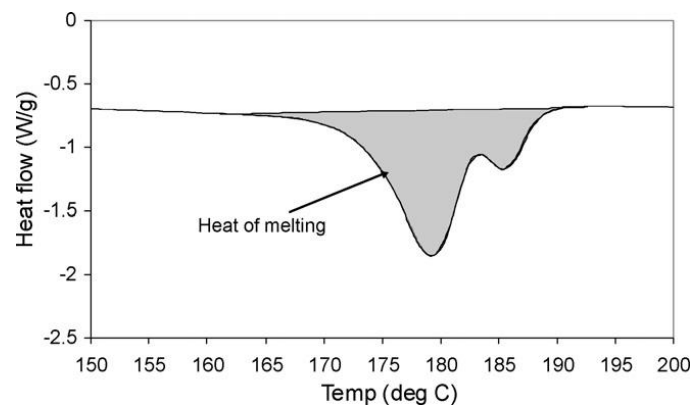


Figure 34 : Thermogramme DSC de la zone de fusion du PA12 consolidé par SLS avec des paramètres standards, d'après [76]

Enfin, les auteurs ont montré la relation linéaire entre le degré de particules fondues et la tenue mécanique (contrainte et élongation à la rupture) [76], Figure 35 :

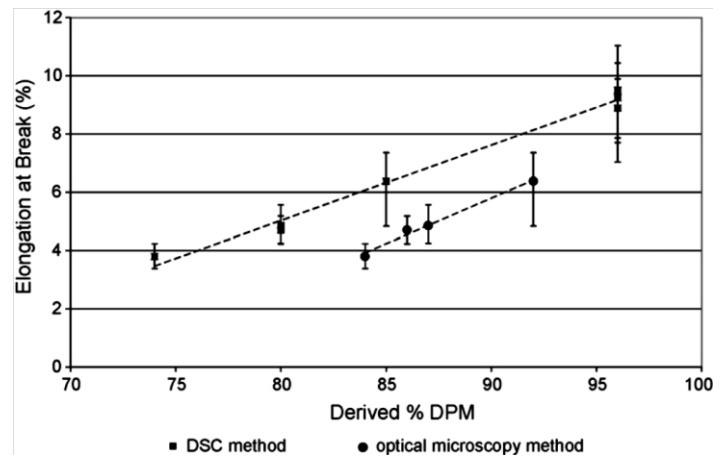


Figure 35 : Elongation à la rupture en fonction du degré de particules fondues mesuré à l'aide de la DSC et de l'observation microscopique, d'après [76]

Pour conclure sur les caractéristiques microstructurales, les thermoplastiques consolidés par *SLS* présentent, dans la très grande majorité des cas, des fractions de phase cristalline importantes. En effet, du fait du maintien de la surface du bac de fabrication à l'intérieur de la fenêtre de frittage, c'est-à-dire à une température supérieure à celle de cristallisation, les chaînes macromoléculaires ont le temps de se réarranger.

1.2.3.2 Propriétés mécaniques des thermoplastiques fabriqués par *SLS*

Il existe dans la littérature de nombreux cas d'étude des propriétés mécaniques du polyamide 12 et des composites à matrice de polyamide 12 mis en forme par fusion laser sélective. Il est bien connu que les matériaux obtenus après frittage laser sélectif ne sont pas isotropes mais isotropes transverses [83]. En ce qui concerne les valeurs du module d'Young et des contraintes à rupture, une étude compare les propriétés de deux polyamides 12, l'un injecté et l'autre consolidé par *SLS* [84], Figure 36 :

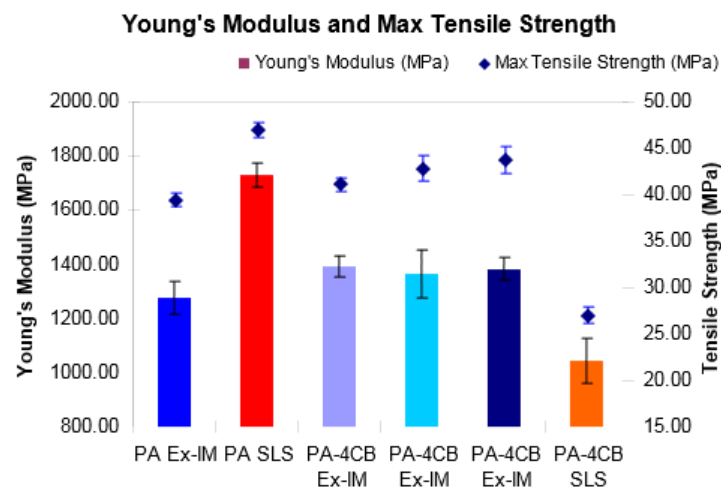


Figure 36 : Résultat d'essais de traction sur éprouvettes orientées dans le plan XY dans le bac de fabrication (PA: polyamide, Ex-IM : extrusion et injection, *SLS* : frittage/fusion laser sélective, 4CB : 4% de noir de carbone, melt mixing : le noir de carbone et les granules sont mélangés dans l'extrudeuse, LE : le noir de carbone est insolé par laser avant d'être mélangé au polyamide dans l'extrudeuse)

Il est possible d'observer que le PA-SLS (*i.e.* le polyamide 12 mis en forme par SLS) possède des propriétés mécaniques supérieures au PA-Ex-IM (donc au PA12 mise en forme par extrusion ou injection). En effet, lors de la mise en forme par SLS, le refroidissement de la matière consolidée est lent et a donc tendance à favoriser le réarrangement des chaînes macromoléculaires. Ce réarrangement aboutit à l'obtention de matière possédant une forte fraction volumique de phase cristalline. Et comme déjà expliqué, la résistance mécanique de la phase cristalline dépasse la résistance mécanique de la phase amorphe. Néanmoins, ces données ne sont obtenues que pour les éprouvettes consolidées dans le plan XY.

En ce qui concerne les éprouvettes fabriquées dans la direction de fabrication, donc la direction Z, Caulfield *et al.* [71] énoncent que le comportement est différent dans le domaine des déformations réversibles, Figure 37 :

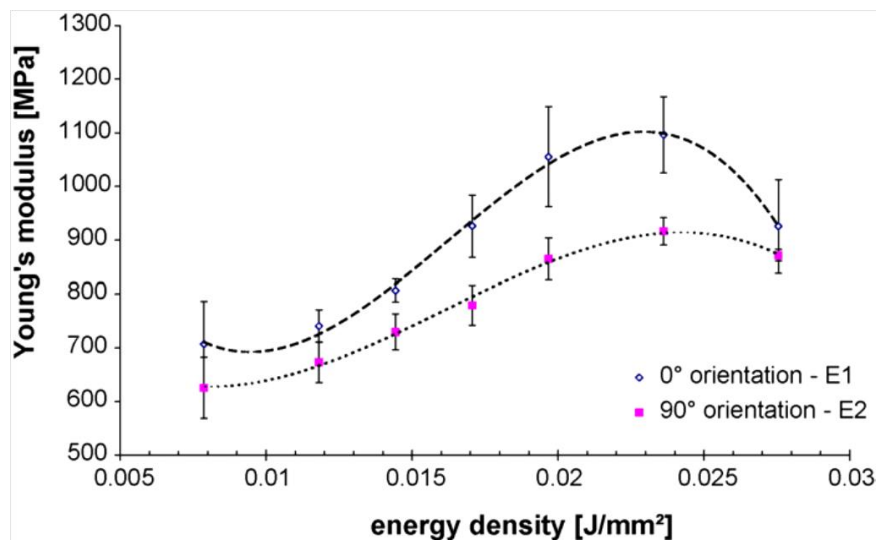


Figure 37 : Mesures des modules d'Young d'éprouvettes fabriquées dans la direction Z (90°) et dans le plan XY (0°) en fonction de la densité d'énergie surfacique observée par la matière consolidée

Les auteurs constatent donc que pour des densités d'énergie de 0,008 jusqu'à 0,028 J/mm², le module d'Young des éprouvettes fabriquées dans la direction Z est systématiquement plus faible que le module d'Young des éprouvettes fabriquées dans le plan XY. Les mêmes auteurs constatent aussi que la rupture des éprouvettes fabriquées dans le sens Z, ou à 90°C, se produit parallèlement aux couches consolidées. La rupture des éprouvettes fabriquées dans le plan XY est quant à elle plus aléatoire et ne se propage pas dans une direction particulière, Figure 38 :

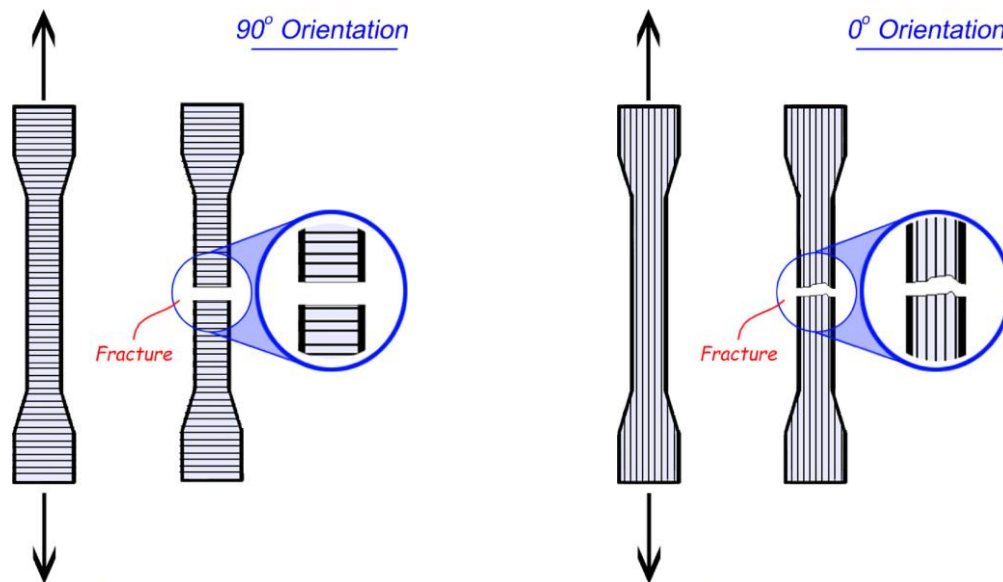


Figure 38 : Faciès de rupture des éprouvettes selon leur direction de fabrication

1.2.3.3 Stratégies de l'étude paramétrique du procédé

Comme indiqué précédemment, un nombre élevé de paramètres sont modifiables pour ce procédé de fabrication. La société Phenix Systems en a identifié de 130 à 150 pour ses machines de fabrication additive. Il est notamment possible de citer :

- le positionnement de la pièce dans la machine (orientation, position dans le bac de fabrication) avec ou sans support de fabrication (en amont de la fabrication),
- la consigne de chauffe du ou des bacs d'approvisionnement et de fabrication (vitesse de montée en température, température en surface du lit de poudre, température en fond de bac, température sur les bords de l'enceinte de fabrication, temps de maintien à température maximale avant le début de la fabrication, *etc.*),
- la température du dispositif d'étalement (rouleau par exemple) s'il y a lieu,
- la vitesse de l'étalement,
- l'épaisseur des couches de poudre déposées.

Une fois que cette couche est déposée, le laser vient insoler la zone souhaitée. Pour cette étape, les paramètres modifiables peuvent être les suivants :

- la durée de maintien pour l'homogénéisation de la température de cette nouvelle couche
- les stratégies de balayage (contournement, aller-retour, *etc.*),
- la puissance du laser,
- la distance focale – "diamètre du faisceau",
- la vitesse de balayage,
- l'écart-vecteur,
- *etc.*

De même que les paramètres du procédé, il existe de nombreuses propriétés (ou réponses) que l'expérimentateur souhaite optimiser. Il est tout d'abord possible de citer les plus importants : les propriétés mécaniques et la santé de la matière.

Il est aussi possible de citer l'effet "curling" : ce phénomène conduit à la déformation des pièces lors de la fabrication, déformation notamment due à une cristallisation trop rapide.

L'épaisseur des couches consolidées peut parfois être anormalement importante, c'est le bonus Z (notamment dû à une énergie d'insolation trop importante, une température de surface de fabrication trop élevée ou encore une épaisseur de couche de poudre trop faible).

Il est encore possible de citer des phénomènes de craquement et de déformation des pièces, de dégradation thermique de la matière ou encore les problèmes liés à la recyclabilité de la poudre non consolidée.

En conclusion, le nombre de possibilités de modifier le déroulement du procédé est élevé et plusieurs méthodes permettent son étude et son optimisation.

Plans d'expérience

Afin d'optimiser un procédé tout en minimisant le nombre d'essais, il est possible d'utiliser les plans d'expérience. En effet les plans d'expérience servent à optimiser l'organisation et les essais expérimentaux pour prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais. Cette méthode peut être découpée en différentes étapes :

- la première étape de l'optimisation d'un procédé par l'outil des plans d'expérience est de trouver un point de fonctionnement valide.

- la deuxième étape est la définition des réponses à mesurer et la détermination du protocole des essais. Ces réponses doivent être quantifiables et les plus représentatives possibles de la qualité des pièces fabriquées. Ces réponses sont le plus souvent classées suivant deux critères : santé matière et propriétés mécaniques.

- la troisième étape, qui est du ressort de l'homme de métier connaissant le procédé, concerne le choix des paramètres à faire varier, le nombre de modalités et la plage de variation de chacun de ces paramètres. Le nombre de modalités est le nombre de valeurs que prend un paramètre dans le plan d'expérience (par exemple si l'on règle la puissance à 15, 20 et 25 W, le nombre de modalités est de 3).

- la quatrième étape est le choix de la matrice d'expérience déterminé par le nombre de paramètres, le nombre de modalités associées à chaque paramètre et le modèle mathématique régissant a priori le procédé. Un choix de matrice est alors généralement fait à l'aide d'un logiciel de plan d'expérience (plan total, matrice factorielle fractionnaire, matrice de Taguchi, *etc.*).

- la cinquième étape est la réalisation des essais. Les essais doivent suivre un protocole très précis afin de limiter tout effet de paramètre(s) n'entrant pas dans le plan d'expérience, par exemple : le conditionnement de la poudre, le temps de préchauffage des machines, la position des éprouvettes sur le plateau de fabrication lors du frittage sélectif par laser, *etc.*

- La sixième étape consiste à s'interroger sur la pertinence de la modélisation mathématique qui a été choisie (par exemple linéaire avec interactions). Pour cela, deux facteurs sont utiles : le premier est le facteur d'ajustement (ou manque d'ajustement) qui traduit le fait que le modèle mathématique choisi (linéaire ou de degré deux par exemple) est peu différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié. Ce paramètre d'ajustement doit être supérieur à 0,85. Le second est la prise en compte de la nature aléatoire de la réponse (dispersion des mesures expérimentales pour une même manipulation). Ces dispersions sont appelées erreurs aléatoires ou erreurs expérimentales. Si le plan d'expérience est pertinent, il sera alors possible de

déterminer un point de fonctionnement optimal et de réaliser des calculs prédictifs sur les différentes réponses mesurées.

Cette méthode a été utilisée par Pham *et al.* [85] [86]. L'étude a consisté à améliorer l'état de surface de pièces fabriquées par SLS en polyamide 12. En effet, l'état de surface peut présenter un aspect 'peau d'orange' ou 'orange peel'. Cet effet est accentué avec la réutilisation de la poudre PA12 ayant déjà subi un cycle de fabrication. Une partie importante de la poudre subissant un premier cycle de fabrication peut être réutilisée car elle n'a pas subi les effets du laser. On parlera alors de poudre recyclée. Dans leur étude, la machine employée est une 2500 HiQ de 3D System. Les paramètres pris en compte dans le plan d'expérience sont :

- la vitesse de balayage du laser,
- l'écart-vecteur,
- la puissance laser,
- la stratégie de balayage,
- la température de la surface du bac de fabrication.

Ces paramètres, avec l'épaisseur de la couche, font partie des plus influents ; ils sont parfois qualifiés de paramètres du premier ordre [87]. Le choix des auteurs s'est ensuite porté sur une matrice d'essais factorielle fractionnaire 25-1 à deux modalités pour chacun des paramètres. Les auteurs ont ainsi montré qu'il est possible d'optimiser le procédé par l'établissement d'un plan d'expérience. Mais pour ce faire, il est nécessaire que la poudre ne soit pas trop détériorée, c'est-à-dire qu'elle conserve un indice de fluidité (ou Melt Flow Rate MFR) en dessous de 18-19 g/10 min. L'indice de fluidité est un bon indicateur de la dégradation des polyamides ou des PAEK. En effet les PA12 ont tendance à post-condenser lors du procédé, c'est-à-dire à poursuivre leur réaction de synthèse et à gagner en masse moléculaire, donc en viscosité à l'état fondu. De même que les polymères de la famille des PAEK auront tendance à réticuler par thermo-oxydation lorsqu'ils sont portés à haute température. Cette post-condensation du polyamide 12 en machine ainsi que des effets d'accumulation de chaleur dans les pièces consolidées sont une limite technologique au procédé SLS. Ainsi, il est difficile de consolider des épaisseurs de pièces supérieures à environ 4 mm en PA12.

Réseaux neuronaux (ou artificial neural network)

Un réseau de neurones artificiels est un modèle de calcul dont la conception est très schématiquement inspirée du fonctionnement des neurones biologiques. Les réseaux de neurones sont généralement optimisés par des méthodes d'apprentissage automatique.

Cette méthode a été utilisée par Yin *et al.* [88] pour la prédiction de la densité des pièces par SLS. Comme indiqué précédemment, le but était d'obtenir des pièces ayant de bonnes propriétés mécaniques et la réponse en termes de porosité a été sélectionnée. Les paramètres sélectionnés ici sont :

- la vitesse de balayage du laser,
- l'écart-vecteur,
- la puissance du laser,
- l'épaisseur de la couche de poudre déposée.

La comparaison des résultats prédits et expérimentaux confirme la précision de la méthode des réseaux neuronaux. Une approche plus complexe, basée sur les réseaux neuronaux, a aussi été utilisée par Ning *et al.* [89].

Algorithmes d'optimisation génétique

Les algorithmes d'optimisation génétique sont des algorithmes d'optimisation visant à résoudre des problèmes d'optimisation difficile (souvent issus des domaines de la recherche opérationnelle, de l'ingénierie ou de l'intelligence artificielle) pour lesquels on ne connaît pas de méthode classique plus efficace.

Masood *et al.* [90] ont ainsi optimisé l'orientation de la pièce dans le bac de fabrication. Le but était de maximiser la qualité du découpage de la pièce, c'est-à-dire de minimiser l'erreur volumétrique en fonction de l'orientation de la pièce. En effet, lors du découpage du modèle numérique, soit le passage d'une forme en trois dimensions à la superposition d'un ensemble de couches à deux dimensions, une erreur est commise. Leur algorithme a finalement permis de positionner un flacon de parfum avec le minimum d'erreur volumétrique ou encore la plus grande précision géométrique, Figure 39 :

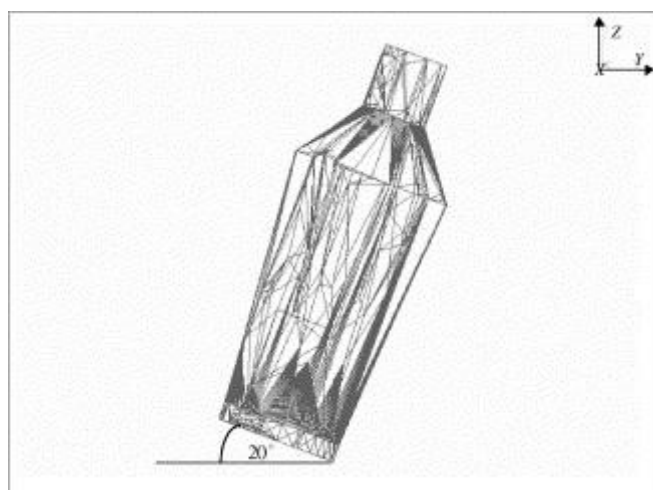


Figure 39 : Positionnement optimale d'un flacon de parfum dans le bac de fabrication (la direction Z étant conventionnellement la direction de fabrication) afin de minimiser l'erreur volumétrique faite pendant le découpage de la pièce numérique.

Les principaux désavantages de ces méthodes purement mathématiques (plans d'expériences, réseaux neuronaux ou algorithmes d'optimisation génétique) sont de ne pas étudier les effets physiques des paramètres. Ainsi la pertinence de ces techniques repose sur le choix des paramètres et des réponses, le déroulement des essais ou encore la robustesse du procédé. D'autres méthodes permettent l'étude des phénomènes physiques.

Simulation par éléments finis du procédé

La simulation numérique permet déjà de simuler certains procédés laser (découpage, soudage, projection laser), c'est-à-dire les phénomènes optiques, thermiques, mécaniques et métallurgiques (en passant bien entendu par des hypothèses simplificatrices). Cette simulation permettrait dans le cadre du SLS de surmonter le coût important de la pré-réalisation de pièces réelles. Cela permettrait virtuellement de lancer un très grand nombre d'essais et d'être ainsi en mesure d'effectuer une étude complète de l'influence des paramètres avec l'un des outils cités ci-dessus par exemple. Nelson *et al.* ont ainsi réalisé un modèle dès 1993 [91] et Weissman *et al.* dès 1991 [92]. Boillat *et al.* ont, quant à eux, réalisé un modèle du procédé SLS et l'ont optimisé via un réseau neuronal [93].

Étude scientifique des phénomènes physiques : approche purement analytique

Une autre stratégie d'étude paramétrique du procédé de fusion/frittage sélectif par laser découpe les différents paramètres en deux catégories : les paramètres du premier ordre (les plus influents) et les paramètres du second ordre (les moins influents). Parmi les paramètres du premier ordre, nous trouvons le plus souvent la puissance du laser, sa vitesse et la hauteur de la couche de poudre déposée. L'étude est une seconde fois découpée en 3 sous catégories liées aux différentes géométries de pièce à analyser : les cordons (une dimension), les voiles (deux dimensions) puis les cubes (trois dimensions). Cette stratégie a notamment été suivie dans la thèse de Thomas Vilaro [87]. La première étape consiste à observer les effets des paramètres du premier ordre lors de la fabrication de cordons sur la santé matière et donc sur la microstructure : morphologie de la zone affectée thermiquement et du bain solidifié, microstructure générée et détermination de la porosité. La compréhension des phénomènes physiques mis en jeu permet ensuite l'optimisation des paramètres du premier ordre.

Le principal désavantage de cette méthode analytique est le nombre très important de paramètres et de phénomènes physiques à prendre en compte. La compréhension de ces différents phénomènes physiques, métallurgiques, chimiques et de leurs corrélations est ainsi difficile à appréhender.

1.2.4 Modèles de comportement et modèle GTN

Le procédé de fabrication additive par *SLS* est un procédé de mise en forme des thermoplastiques permettant une grande liberté dans la réalisation de formes. Les principales limites de la technologie sont l'épaisseur des parois des pièces qui ne doit, idéalement, pas dépasser les 4 mm pour le PA12 et la taille des bacs de fabrication. Compte tenu du prix des pièces, cette liberté des formes réalisables doit être exploitée afin de maximiser les performances des pièces : réduction de masse, des coûts, ajout de fonctionnalité, *etc.* Afin de maximiser les performances des pièces, pour des applications aéronautiques ou aérospatiales, il est nécessaire de pouvoir prédire la tenue mécanique et thermique des matériaux consolidés par *SLS*. Cette connaissance des propriétés mécaniques permet d'utiliser les possibilités des logiciels de CAO (Conception Assistée par Ordinateur), de simulation numérique en mécanique ou encore d'optimisation topologique (algorithmes permettant de maximiser une réponse, comme la tenue mécanique, tout en minimisant une contrainte, comme la masse de la pièce). C'est pourquoi dans le cadre de cette thèse une loi de comportement a été déterminée. Ce paragraphe est une introduction aux modèles de comportement et plus particulièrement au modèle GTN applicable au PA12.

1.2.4.1 Introduction aux modèles de comportement

Ce paragraphe s'inspire largement des ouvrages :

- *Mécanique et comportements des milieux continus, Tome 1, Concepts généraux, Alain Thionnet et Christiane Martin, Ellipses, 2003*

- *Caractérisation mécanique et outil d'aide au dimensionnement des collages structuraux, Thèse de Sébastien Joannès, 2007, Ecole des Mines de Paris.*

La mécanique classique, ou mécanique Newtonienne, peut se découper en plusieurs branches dont la Mécanique des Milieux Continus (MMC). La Mécanique des Milieux Continus a pour but l'étude des déplacements, des déformations et des contraintes mécaniques à l'intérieur de systèmes continus.

Un système continu peut prendre des formes diverses et surtout prendre en compte des échelles très différentes, pouvant aller de la structure moléculaire (nm) jusqu'au manteau terrestre (km) par exemple, Figure 40 :

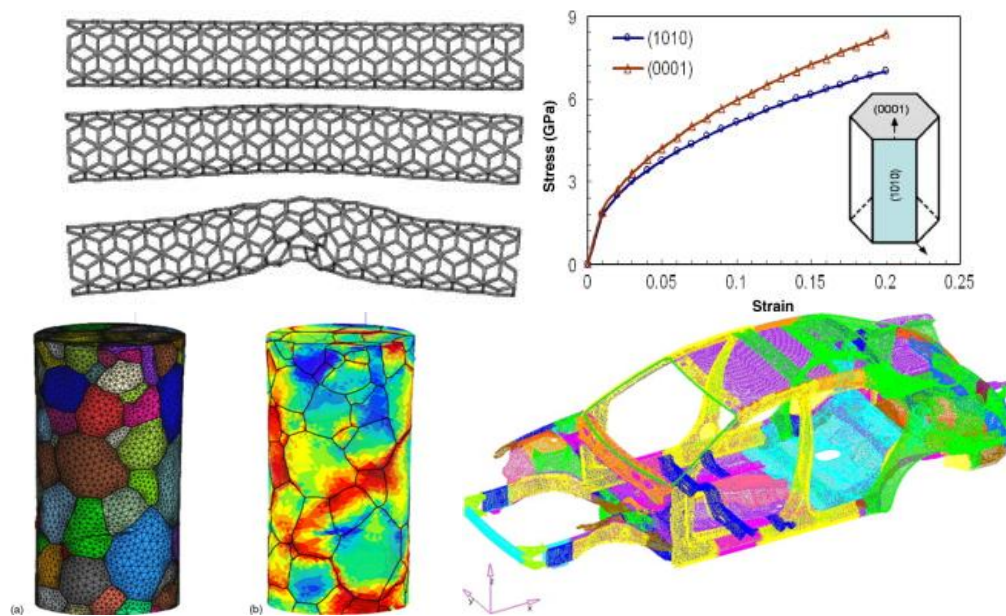


Figure 40 : Modélisation de la déformation d'un nanotube de carbone [94], d'un mono-cristal d'hydroxyapatite [95], d'un ensemble de grains d'un alliage de titane [96] et d'une caisse en blanc de véhicule automobile [97]

« Précisons enfin que les systèmes traités par la Mécanique des Milieux Continus peuvent prendre deux formes radicalement distinctes mais dont l'étude de l'une ne peut se passer de celle de l'autre. La première possède des dimensions de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs à la seconde et fréquemment de l'ordre du mètre. On lui confèrera ici, quelle que soit la nature solide ou fluide du milieu qui constitue ce **système** le qualificatif de **structural**, bien que ce vocable soit en réalité plus communément dédié aux milieux continus solides. Elle prend alors dans ce cas souvent le nom de **structure** : un avion, un pont... par exemple. La seconde dont les dimensions sont faibles (souvent de l'ordre du millimètre) est caractéristique de la matière utilisée dans la première : c'est le **Volume Élémentaire Représentatif** (VER).

Tant du point de vue temporel que spatial, le système structural est couramment soumis à des sollicitations complexes, alors que le Volume Élémentaire Représentatif n'est la plupart du temps soumis qu'à des sollicitations élémentaires. Ces deux différences, parmi d'autres, résultent du fait que le but essentiel du Volume Élémentaire Représentatif est d'être le support qui permet de rechercher et de modéliser les propriétés des matériaux alors que le système structural les utilise. » Alain Thionnet.

Le chapitre 4 de cette thèse se situe exactement dans cette problématique: modéliser les propriétés des matériaux à l'aide de systèmes et de sollicitations simples et utiliser ces résultats dans le cas de structures réelles plus complexes.

Volume Élémentaire Représentatif

La notion de VER est très importante car toutes les propriétés macroscopiques observables d'une structure sont directement liées à sa microstructure et la géométrie élémentaire étudiée doit être représentative de cette microstructure. En effet, comme déjà vu dans le premier chapitre, les propriétés macroscopiques des polymères thermoplastiques peuvent être expliquées en étudiant les mécanismes de déformation de leur constituant à différentes échelles : rotation des liaisons covalentes, glissement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres, déformation des structures cristallines, *etc.* Certains modèles peuvent décrire la déformation des sphérolites (de l'ordre du μm), de la phase amorphe (de l'ordre du μm) [98] ou encore l'apparition et l'évolution des pores lors de sollicitations mécaniques. Il est donc toujours possible de choisir un VER de dimensions très réduites et d'étudier la déformation de la phase amorphe, des phases cristallines, le glissement des chaînes ou, dans le cas de matériaux obtenus par consolidation laser, le comportement de la matière à l'intérieur d'une couche. Les contreparties de la diminution du VER sont un allongement du temps nécessaire à l'étude, une complexification des phénomènes à modéliser et à simuler ou encore une difficulté augmentée à l'implémentation des modèles de comportement à des structures réelles. C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse, le choix s'est porté sur un VER de l'ordre du millimètre et composé de plusieurs couches de poudre consolidées afin d'en homogénéiser les propriétés mécaniques.

Modèle de comportement

Un modèle de comportement s'attache principalement à décrire les déplacements, les déformations et les contraintes mécaniques à l'intérieur d'un matériau. Bien qu'il puisse aussi s'appuyer et décrire l'évolution de paramètres microstructuraux comme le glissement de plans atomiques, la porosité ou encore l'endommagement, un modèle de comportement est intrinsèquement lié à un matériau donné et à une microstructure donnée. Un modèle de comportement n'a pas vocation à être universel et il est nécessaire de définir les limites de validité de celui-ci :

- Température de validité. Les matériaux, et plus particulièrement les matériaux polymères, subissent une variation de leurs propriétés mécaniques en fonction de la température. Ces variations peuvent être importantes dans le cas des thermoplastiques aux alentours de la température de transition vitreuse. Pour certains thermoplastiques amorphes, lors du passage au-dessus du domaine de transition vitreuse, leur résistance mécanique diminue d'un ordre de grandeur. Le module d'Young passe de l'ordre de 2 GPa à quelques centaines de MPa. Les polyamides 12 ont leur domaine de transition vitreuse centré vers 50 °C et les PEEK vers 150 °C. Ces variations importantes sont dues à l'apparition de mouvements coopératifs des chaînes macromoléculaires. Ces variations importantes et non linéaires du comportement mécanique sont difficiles à intégrer dans un modèle implémentable dans un code de calcul par éléments finis.

- Déformation subie par le matériau. Les modèles de comportement peuvent se limiter à décrire les déformations des matériaux dans leur seul domaine élastique (déformations réversibles, absence de plasticité ou d'endommagement). Ils peuvent aussi décrire le domaine élastique et le domaine plastique. Soit le domaine des déformations réversibles et irréversibles. Certains modèles de comportement vont jusqu'à décrire la mécanique de la rupture des matériaux. Les thermoplastiques, tout comme certains métaux ductiles (à une température donnée), peuvent subir un important endommagement lors de leurs déformations plastiques amenant à la rupture du matériau.

- Vitesse de déformation. Un matériau soumis à une contrainte en fluage et donc à de faibles vitesses de déformation (par exemple 10^{-15} s^{-1} dans le cas de la lithosphère) ne va pas engendrer les mêmes phénomènes de déformation de la microstructure qu'un matériau soumis à de fortes vitesses de déformation (de l'ordre de 10^2 s^{-1} pour le cas du crash automobile).

- Taux de triaxialité. Le comportement du matériau est aussi dépendant de la sollicitation et plus spécifiquement de la répartition des sollicitations mécaniques. En effet, des phénomènes microstructuraux différents vont intervenir si la contrainte est uniaxiale ou si elle a un fort taux de triaxialité. Le taux de triaxialité est défini comme le rapport de la contrainte moyenne, σ_m , sur la contrainte équivalent de von Mises, σ_{eq} , avec :

$$\sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3).$$

Il varie donc de 0,33 pour un essai de traction à 3 en fond de fissure (en déformation plane). On constate expérimentalement que la plupart des polymères sont sensibles à la pression hydrostatique du fait de la présence d'un volume libre entre les unités constitutives. Le premier effet observable de cette sensibilité est la supériorité de la contrainte au seuil d'écoulement en compression par rapport à la traction (ce phénomène nous a permis, dans un premier temps, de décrire uniquement le comportement en traction du thermoplastique).

Les limites du modèle de comportement d'un matériau nous sont dictées par l'utilisation qui en est faite. Afin de déterminer les limites de celui-ci, il convient de vérifier sur quelles structures et dans quels cas il sera utilisé. Dans le cas de cette thèse, les matériaux consolidés seront utilisés pour constituer des structures aéronautiques et aérospatiales. Les critères de dimensionnement de ces structures sont contraignants et, lors de la conception, une attention particulière est portée à ce que le matériau de la structure ne quitte son domaine de déformation réversible. Néanmoins, il reste important, pour les utilisateurs industriels de ces matériaux, tout comme pour les chercheurs, de comprendre et mesurer les mécanismes de dégradation des propriétés mécaniques des matériaux afin de s'en prémunir. C'est pourquoi la démarche qui a été suivie consiste d'une part à déterminer une loi de comportement mécanique dans le domaine des déformations élastiques et d'autre part à s'intéresser à sa plasticité, notamment en s'appuyant sur le modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman.

1.2.4.2 Modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman

Le modèle GTN tout comme le modèle de Gurson et de ses extensions sont explicités dans la thèse de 2007 de Anouar BENABBES : «Approches micromécaniques de la compaction de poudres et de la rupture ductile des matériaux incluant le 3^{ème} invariant des contraintes».

Le modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman est une extension du modèle de Gurson [99] datant de 1977. Le modèle de Gurson est le premier modèle de micromécanique de la rupture ductile qui introduit un fort couplage entre la déformation et l'endommagement (dégradation des propriétés mécaniques). Ce modèle dérive de l'analyse de Rice et Tracey (1969) sur l'analyse d'un pore isolé dans une matrice. Le modèle de Gurson est basé sur la représentation simplifiée d'une sphère creuse de diamètre intérieur a et de diamètre extérieur b , Figure 41 :

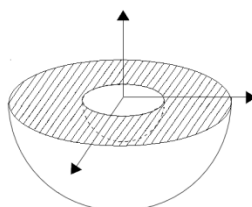


Figure 41 : Modèle de la sphère creuse

Cette sphère est soumise à un chargement lointain sur sa surface extérieure et centrifuge. Cette description conduit à la définition d'une variable d'endommagement qui correspond à la fraction volumique de vide (ou porosité), f . Dans le cas de la sphère creuse, $f = (a/b)^3$. Cette variable d'endommagement permet de décrire le 'ramollissement' (softening) du matériau pendant sa déformation. Le matériau constitutif de la sphère (matrice) est considéré comme dans l'analyse de Rice et Tracey avoir un comportement rigide, parfaitement plastique, isotrope et respectant le critère de plasticité de von Mises. Les détails de l'analyse mécanique restent complexes et ont été améliorés par Leblond et Perrin (1995), aboutissant à l'expression du critère de plasticité :

$$\Phi(\underline{\sigma}, \sigma_0, f) = \left(\frac{\sigma_{eq}}{\sigma_0} \right)^2 + 2f \cosh \left(\frac{3}{2} \frac{\sigma_m}{\sigma_0} \right) - 1 - f^2$$

avec : $\underline{\sigma}$ est le tenseur des contraintes macroscopiques

σ_{eq} est la contrainte macroscopique équivalente au sens de von Mises

σ_0 est la limite d'élasticité de la matrice

σ_m est la contrainte macroscopique moyenne ($= \sigma_{kk}/3$)

Le modèle de Gurson donne des résultats satisfaisants jusqu'à la rupture dans le cas de matériaux soumis à de forts taux de triaxialité. En effet, la sphère du problème de Gurson est soumise à des efforts triaxiaux. Néanmoins, la rupture du matériau, signifiant que la contrainte effective est nulle tout en vérifiant $\Phi=0$, implique que $2f-1-f^2 = 0$ et donc que $f = 1$, soit une fraction volumique de 1 (100 % de porosité). Ce critère est donc très optimiste pour la prédiction de la rupture.

Viggo Tvergaard, en 1981, s'est intéressé quant à lui à la prise en compte des interactions entre les cavités pour des faibles taux de triaxialité des contraintes [100]. C'est pourquoi il propose de rajouter trois paramètres q_1 , q_2 et q_3 . De plus, Tvergaard propose de passer d'une matrice parfaitement plastique à une matrice élasto-plastique écrouissable par la prise en compte, non pas de la limite d'élasticité, mais de la contrainte équivalente d'écoulement $\bar{\sigma}$:

$$\Phi(\Sigma, \bar{\sigma}, f) = \left(\frac{\Sigma_{eq}}{\bar{\sigma}} \right)^2 + 2q_1 f \cosh \left(\frac{3}{2} q_2 \frac{\Sigma_m}{\bar{\sigma}} \right) - 1 - q_3 f^2$$

Typiquement $q_1 = 1,5$, $q_2 = 1,0$ et $q_3 = q_1^2$ (en pratique q_3 a rapidement été remplacé par q_1^2)

Il apparaît que ce nouveau modèle, Gurson-Tvergaard, ne permet pas de modéliser de façon correcte la variation de perte de rigidité en fonction de la coalescence des cavités. C'est pourquoi Needleman (1984) est venu enrichir ce modèle en y ajoutant une valeur critique de la porosité, f_c , à partir de laquelle débute la coalescence des cavités (c'est à dire leur réunion). Pour ce faire il remplace à partir de la formulation du modèle GTN la fraction volumique de cavité f par une fonction f^* . De même, il remplace explicitement le paramètre q_3 par q_1^2 .

$$\begin{aligned} f^* &= f & \text{pour } f \leq f_c \\ \text{et } f &= f_c + \delta (f - f_c) & \text{pour } f \geq f_c \end{aligned} \quad \text{avec } \delta = (f_u^* - f_c) / (f_F - f_c)$$

Avec : f_u^* la valeur ultime de $f = 1/q_1$

f_F la valeur de la porosité à la rupture

f_c la valeur seuil du début de la coalescence des cavités

Dans la suite de cette thèse, et plus particulièrement dans le chapitre 4, ce modèle GTN sera utilisé pour tenter de simuler au mieux la résistance mécanique des pièces issues de la fabrication additive par frittage sélectif par laser. Il est à noter que de nombreuses études reprennent ces avancées et tentent encore d'améliorer ce modèle. Il est possible de citer la thèse de Cédric Regrain dont les travaux ont ciblé la prise en compte de la différenciation de l'endommagement de la phase amorphe et de la phase cristalline [101].

1.2.5 Applications du SLS des polymères thermoplastiques

Le frittage sélectif par laser des thermoplastiques est une technique récente. Malgré cela, de nombreuses applications de la fabrication additive sont actuellement utilisées. En effet, les possibilités de forme qu'offre ce procédé ne limitent les applications potentielles que par les matériaux employés (résistance mécanique, chimique, bio-compatibilité *etc.*) et par le coût de fabrication. C'est pourquoi l'essentiel des applications se trouve dans le secteur médical, de l'art ou de l'aéronautique.

1.2.5.1 Secteur médical

Le secteur médical est l'un des domaines les plus consommateurs de pièces fabriquées par *SLS* et l'un des plus actifs au niveau de la recherche académique pour ce procédé. La raison principale tient à l'unicité de la morphologie de chaque individu.

La plupart des procédés de la plasturgie utilisent des outillages coûteux pour la mise en forme des polymères, le coût d'une pièce est donc quasiment inversement proportionnel au nombre de pièces fabriquées (à l'énergie et à la matière consommée lors de la mise en forme près). Dans le cas de la pièce unique, comme c'est le cas pour le domaine médical, le coût de l'outillage et de la pièce serait donc prohibitif (il faut compter plusieurs milliers voir dizaines de milliers d'euros pour un moule d'injection par exemple). L'autre point facilitant l'utilisation par le secteur médical de ce procédé est le fait que l'on peut récupérer une image en trois dimensions d'un scanner ou d'un IRM puis la traiter par des logiciels de conception assistée par ordinateur et ainsi directement passer à l'étape de tranchage de la pièce numérique à sa fabrication. Ci-dessous, quelques systèmes conçus pour des applications médicales en polyamide et en *PAEK*, Figure 42 :

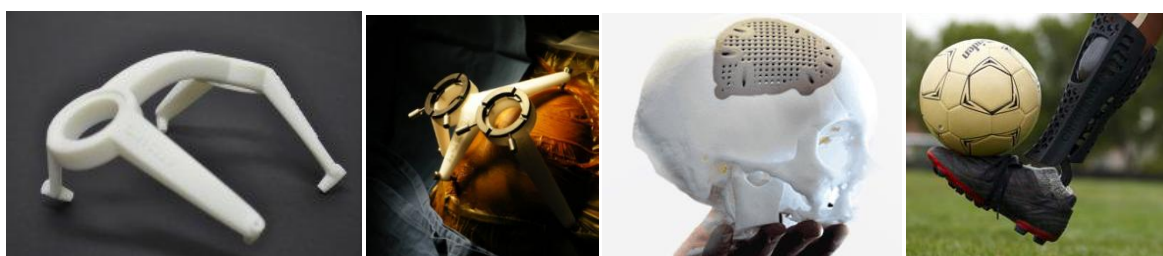


Figure 42 : Exemples d'application du procédé de fabrication additive par frittage sélectif par laser dans le domaine médical

Les deux images situées à gauche sont des photographies d'un système de micro-chirurgie en polyamide 12 mis au point par fh-co [102]. Ce système permet l'attache directement sur le patient et permet la manipulation d'instruments chirurgicaux avec une précision en dessous du millimètre. La troisième image en partant de la gauche est un démonstrateur fabriqué par un fabricant de machines [103]. Ce produit illustre les possibilités qu'offre un tout nouveau matériau bio-compatible de la famille des *PAEK* pour le remplacement de tissus humains (un os dans le cas présent). Enfin, la dernière image est une prothèse de jambe fabriquée par un autre fabricant de machines : 3D System [104].

1.2.5.2 Secteurs de l'aérospatial et de l'automobile

De par leur confidentialité, il est difficile de trouver des exemples d'applications aérospatiales ou automobiles. Néanmoins certaines compagnies travaillent sur des programmes de recherches. Ainsi, l'U.S. Air Force a subventionné, à hauteur de 2,95 millions de dollars, 3D Systems dans le cadre du renforcement de la chaîne de production de pièces du F-35 [105]. De même, des compagnies françaises ont aussi investi dans le domaine. Nous pouvons voir un diffuseur central du Falcon 7X de Dassault Aviation à gauche [106], des entrées d'air en polyamide 12 pour des essais en soufflerie de véhicules fabriqués par E2R [107], Figure 43 :

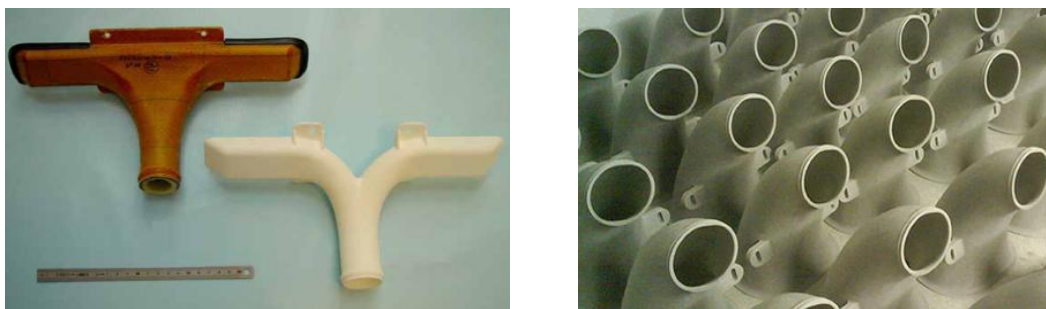


Figure 43 : Exemples d'applications du procédé de fabrication additive par frittage sélectif par laser dans les domaines de l'aérospatiale et de l'automobile

Enfin, le projet FADIPLAST a pour but d'étendre la gamme des matériaux utilisables en fabrication additive pour des applications dans les secteurs de l'aéronautique et de l'aérospatiale.

1.2.5.3 Applications diverses

De par la liberté de mise en forme, une grande quantité d'applications est trouvée dans les domaines de l'architecture, de la bijouterie ou du design d'intérieur de luxe. Ainsi les architectes peuvent s'appuyer rapidement sur des maquettes physiques de leurs projets, Figure 44 et 45 :



Figure 44 : Exemples d'applications du procédé de fabrication additive par frittage sélectif par laser dans le domaine l'architecture [108]

Des applications plus marginales sont rencontrées dans le domaine de la paléontologie, où les scientifiques reconstruisent des restes fossiles d'êtres vivants afin de les préserver de dégradations dues à leur manipulation et pouvoir les reproduire en plusieurs exemplaires [109], Figure 45 :



Figure 44 : Exemple d'application du procédé de fabrication additive par frittage sélectif par laser dans le domaine de la paléontologie

Les chercheurs du *Fraunhofer Institute for Manufacturing Engineering and Automation IPA*, expérimentent les capacités d'un robot à ossature extérieure en *SLS* thermoplastique spécialisé dans la recherche de personnes victimes de catastrophe [110], Figure 45 :



Figure 45 : Exemples d'applications du procédé de fabrication additive par frittage sélectif par laser dans les domaines de la robotique

Ce résumé des applications n'est pas et ne peut pas être exhaustif tant le nombre d'applications actuelles est important.

1.3 Conclusion de l'état de l'art

Bien que la science des polymères soit relativement jeune, ces matériaux font partie intégrante de notre quotidien. Plusieurs propriétés expliquent cela. Les matières plastiques sont peu chères, disponibles en grandes quantités et ont des propriétés mécaniques et chimiques qui les font rentrer directement en compétition avec les alliages métalliques.

La famille des thermoplastiques occupe une large proportion des matières plastiques actuellement utilisées, tout comme les procédés d'extrusion et d'injection. Ces procédés restent très compétitifs pour des pièces fabriquées en grande série.

Depuis quelques années, les progrès du procédé de frittage sélectif par laser a permis le développement de pièces en polyamide pour des applications à haute valeur ajoutée et pour de faibles quantités de pièces identiques. Il est ainsi possible de citer le domaine médical, de l'aérospatiale, de l'aéronautique, de la course automobile, *etc.* Ces progrès se sont appuyés sur de nombreuses études universitaires se focalisant sur la compréhension des phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors de la fabrication. Une grande quantité de travaux est aussi motivée par le développement de nouvelles matières pouvant servir de matière d'apport à ce procédé et surtout pouvant conférer aux pièces finales des propriétés innovantes : polyamides renforcés par des nanotubes de carbone, bio-composite *PEEK*-hydroxyapatite visant des applications d'implants médicaux, *etc.*

Ce riche apport bibliographique a permis de découper cette étude en trois axes principaux qui sont la compréhension du comportement de la matière d'apport (poudres thermoplastiques), des propriétés physico-chimiques de la matière consolidée et enfin par la détermination et l'application de modèles de comportement en mécanique. De plus, comparativement aux études précédentes, un accent particulier a été donné à la compréhension du comportement mécanique des matériaux consolidés, et ce, dans les différentes directions de fabrication. Néanmoins, les machines n'ayant pas été à notre disposition durant l'étude, il n'a pas été possible de s'intéresser aux différents phénomènes intervenant lors de la fabrication.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit est donc centré sur l'adaptabilité des nouvelles poudres polymères au procédé *SLS*.

1.4 Références bibliographiques de l'état de l'art

- [1] Société française de chimie. *Matières plastiques*. 8^e édition, 2009.
- [2] McNaught A. D., Wilkison A.. *Compendium of Chemical Terminology - The Gold Book, Second Edition*. Blackwell Science, Oxford, 1997
- [3] Journal officiel de la République Française du 1^{er} mars 2002 : *Termes généraux de la chimie*
- [4] *The Nobel Prize in Chemistry*. Nobelprize.org. Consulté le 9 Octobre 2012
- [5] Verrier Pierre. *Plastifiants*. Techniques de l'ingénieur, 10 février 1992, référence A3231
- [6] Hervé-Bazin Benoît, Laudet-Hesbert Annie. *Le point des connaissances sur les phtalates*. Fiche INRS ED 5010, 2^{ème} édition, avril 2004
- [7] Delfosse Vanessa, Grimaldi Marina, Pons Jean-Luc, Boulahtouf Abdelhay, le Maire Albane, Cavailles Vincent, Labesse Gilles, Bourguet William, Balaguer Patrick. *Structural and mechanistic insights into bisphenols action provide guidelines for risk assessment and discovery of bisphenol A substitutes*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012
- [8] Saint-Laurent Louis, Rhainds Marc. *Communiqué de veille toxicologique : les phtalates : état des connaissances sur la toxicité et l'exposition de la population générale*. Pour l'Institut de santé publique du Québec, 2004
- [9] Shigeyuki Kitamura, Teruhisa Kato, Mitsuru Iida, Norimasa Jinno, Tomoharu Suzuki, Shigeru Ohta, Nariaki Fujimoto, Hideki Hanada, Keiko Kashiwagi et Akihiko Kashiwagi. *Anti-thyroid hormonal activity of tetrabromobisphenol A, a flame retardant, and related compounds: Affinity to the mammalian thyroid hormone receptor, and effect on tadpole metamorphosis*. Life Sciences, Volume 76, Issue 14, 18 Février 2005, p. 1589-1601
- [10] Shigeyuki Kitamura Norimasa Jinno, Shigeru Ohta, Hiroaki Kuroki and Nariaki Fujimoto. *Thyroid hormonal activity of the flame retardants tetrabromobisphenol A and tetrachlorobisphenol A*. Biochemical and Biophysical Research Communications, Volume 293, Issue 1, 26 Avril 2002, p. 554-559
- [11] Gladen BC, Rogan WJ, Hardy P, Thullen J, Tingelstad J, Tully M. *Development after exposure to polychlorinated biphenyls and dichlorodiphenyl dichloroethene transplacentally and through human milk*. J Pediatr, 1988, 113, p 991-995
- [12] *Site internet du fabricant d'agents anti combustion Nabaltec*, www.nabaltec.de, consulté le 22/11/2012.
- [13] Giraud A.. *Presentation of Pipe Products*. International Technical Symposium, 2000
- [14] Erner Aliza. *Étude expérimentale du thermoformage assisté par poinçon d'un mélange de polystyrènes*. Sous la direction de Noëlle Billon, Nice Sophia Antipolis, Mines ParisTech, 2005
- [15] Jammet Jean-Claude. *Thermoformage*. Techniques de l'ingénieur, 1998, référence AM3660
- [16] Illig Adolph. *Pratique du thermoformage*. HERMES Science Publications, Paris, 1999, p 151-84
- [17] Gosselin Ryan. *Injection de mousses composites bois/plastiques d'origine post-consommation*. Sous la direction de Rodrigue Denis et Riedl Bernard, Laval, Université de Laval, 2005
- [18] Bordival Maxime. *Modélisation et optimisation numérique de l'étape de chauffage infrarouge pour la fabrication de bouteilles en PET par injection soufflage*. Sous la direction de Fabrice Schmidt et Yannick Le Maoult, Albi, Mines ParisTech, 2009.

-
- [19] Tewfik Ghomari. *Contribution à la modélisation 3D volumique de la mise en forme des corps plastiques creux*. Sous la direction de R. Ayad et D. E. Kerdal, Reims, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2007
 - [20] Dekock Roger L., Gray Harry B.. *Chemical structure and Bonding*. University Science Books, 1989, 491 pages
 - [21] Mao-Lin Hu, Ali Morsali, Leila Aboutorabi. *Lead(II) carboxylate supramolecular compounds: Coordination modes, structures and nano-structures aspects*. Coordination Chemistry Reviews, Volume 255, Issues 23–24, December 2011, Pages 2821–2859
 - [22] Morgane Presle. *Synthèse et propriétés d'hétérostructures moléculaires de type multiferroïque à base d'analogues du Bleu de Prusse*. Sous la direction de Gacoin Thierry, École Polytechnique ParisTech, Mars 2012.
 - [23] Haudin J.-M.. Chapitre VIII : Microstructures des polymères. mms2.ensmp.fr
 - [24] Kurtz M. Steven, John N. Devine. *PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants*. Biomaterials, Volume 28, Issue 32, November 2007, Pages 4845-4869
 - [25] Dahoun Abdesselam. *Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple*. INPL, 1992
 - [26] Nanying Ning, Wei Zhang, Yongsheng Zhao, Changyu Tang, Mingbo Yang, Qiang Fu. *Facilitating the formation of nanohybrid shish kebab structure in helical polymer systems by using carbon nanotube bundles*. Polymer, Volume 53, Issue 20, 12 September 2012, Pages 4553-4559
 - [27] Kuo M.C., J.S. Kuo, M.H. Yang, J.C. Huang. *On the crystallization behavior of the nano-silica filled PEEK composites*. Materials Chemistry and Physics, Volume 123, Issues 2–3, 1 October 2010, Pages 471-480
 - [28] Callister William-D Jr. *Science et génie des matériaux*. Éditeur Modulo, Québec, 1er Janvier 2001, 781 Pages
 - [29] Rennan Alfonso Mendoza Monroy. *Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection*. Sous la direction de J. Verdu, Paris, Arts et Métiers ParisTech, 2005
 - [30] Kausch H.-H., R. Gensler, Ch. Grein, C. J. G. Plummer, P. Scaramuzzino. *Crazing in semicrystalline thermoplastics*. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, Volume 38, Issue 5-6, 1999, pages 803-815
 - [31] Kausch Hans-Henning, Nicole Heymans, Christopher-John Plummer, Pierre Decroly. *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 655 pages
 - [32] Halary J.L., F. Lauprêtre, L. Monnerie. *Polymer Materials: Macroscopic Properties And Molecular Interpretations*. Wiley Ed, Hoboken, NJ, 2011
 - [33] Billon Noëlle. *Comportement mécanique des polymères*. Cours à l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007, mms2.ensmp.fr
 - [34] Crompton Thomas Roy, Rapra Technology Limited. *Polymer Reference Book*. Rapra Technology Limited, 2006, 704 pages
 - [35] Ward I.M.. *Mechanical properties of solid polymers*. 2nd ed., John Willey & Sons, Inc., Chichester, UK., New-York, 1983
 - [36] Hans Bertilsson, Jan-Fredrik Jansson. *The limits of linear viscoelasticity in poly(methyl methacrylate) and poly(ethyl methacrylate)*. Journal of Applied Polymer Science, Volume 19, Issue 7, July 1975, pages 1971-1978,
 - [37] Reiner, M.. Rheology. *Encyclopedia of Physics, Elasticity and Plasticity, volume 3/6*. Editeur Flügge S., 1958, pages 434-550
 - [38] Brüller O.S., H. H. Schmidt. *On the linear viscoelastic limit of polymers—exemplified on poly(methyl methacrylate)*. Polymer Engineering & Science, Volume 19, Issue 12, Septembre 1979, pages 883-887
-

-
- [39] Brûlé Benoît, André Dubault, Jean Louis Halaris. *Approche moléculaire de la déformation plastique de polymères amorphes*. LPCSM (ESPCI), matériaux 2012
 - [40] Spurr O. K., Niegisch W. D.. *Stress crazing of some amorphous thermoplastics*. Journal of Applied Polymer Science, Volume 6, Issue 23, Septembre/Octobre 1962, pages 585-599
 - [41] Lin L., Argon A.S.. *Structure and plastic deformation of polyethylene*. Journal of Materials Science, Volume 29, Issue 2, 15 Janvier 1994, 294–323.
 - [42] Peebles L. H. Jr. *Polymer Materials Science, Jerold M. Schultz, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1974). 524 pages*. American Institute of Chemical Engineers, 1974
 - [43] Laiarinandrasana L., J. Besson, M. Lafarge, G. Hochstetter. *Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: Experiments and numerical modelling*. International Journal of Plasticity, Volume 25, Issue 7, July 2009, Pages 1301-1324
 - [44] Jai-Ni Chu, Jerold M. Schultz. *The influence of microstructure on the failure behaviour of PEEK*. Journal of Materials Science, Volume 24, Number 12, 1989
 - [45] Wohlers Terry, Gornet Tim. *History of additive manufacturing*. Wohlers Report 2011, State of the industry, Wohlers Associates
 - [46] Wohlers, T. 1996. *Rapid prototyping state of the industry: 1995-96 worldwide progress report*. Society of Manufacturing Engineers Symposium, Dearborn, MI (April).
 - [47] Ciraud, P.. *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung beliebiger Gegenstände aus beliebigem schmelzbarem Material*. German patent application, priority filed December 28th, 1971, published July 5th, 1973.
 - [48] Gebhardt Andreas. *Rapid Prototyping*. Hanser Verlag, 1 Janvier 2003, 2003, 379 pages
 - [49] Berry E., J.M. Brown, M. Connell, C.M. Craven, N.D. Efford, A. Radjenovic, M.A. Smith. *Preliminary experience with medical applications of rapid prototyping by selective laser sintering*. Medical Engineering & Physics, Volume 19, Issue 1, January 1997, Pages 90–96
 - [50] 3D Systems Corporation. www.3dsystems.com
 - [51] EOS Electro Optical Systems GmbH. www.eos-gmbh.de
 - [53] Hopkinson Neil, Hague Richard, Dickens Philip. *Rapid manufacturing: an industrial revolution for a digital age*. Wiley-Blackwell, 2005
 - [54] Childs T.H.C., C. Hauser, C. M. Taylor, A. E. Tontowi. *Simulation and experimental verification of crystalline polymer and direct metal selective laser sintering*. Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium, University of Texas, Austin, August 2000, p. 100-109.
 - [55] Alva. E. Tontowi, T. H. C. Childs. *Density prediction of crystalline polymer sintered parts at various powder bed temperatures*. Rapid Prototyping Journal, Volume 7, Issue 3, 2001, p. 180-184
 - [56] Tan K.H., Chua C.K., Leong K.F., Cheah C.M., Cheang P., Abu Bakar M.S., Cha S.W.. *Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone–hydroxyapatite biocomposite blends*. Biomaterials, Volume 24, August 2003 , p. 3115–3123
 - [57] Bernache-Assollant Didier, Bonnet Jean-Pierre. *Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide*. Techniques de l'ingénieur, Fondamentaux en chimie, 2005, référence AF6620
 - [58] Kruth J.-P., Levy G., Klocke F., Childs T.H.C.. *Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, Volume 56, Issue 2, 2007, p. 730-759
 - [59] Dietmar Drummer, Dominik Rietzel, Florian Kühnlein. *Development of a characterization approach for the sintering behavior of new thermoplastics for selective laser sintering*. Physics Procedia, Volume 5, Part B, 2010, p. 533–54, Laser Assisted Net Shape Engineering 6, Proceedings of the LANE 2010, Part 2
-

-
- [60] Alscher G.. *Das Verhalten teilkristalliner Thermoplaste beim Lasersintern*. Universität Essen : Aachen, 2000
 - [61] Athreya Siddharth Ram, Kyriaki Kalaitzidou, Suman Das. *Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive Nylon-12 nanocomposite produced by selective laser sintering*. Materials Science and Engineering: A, Volume 57, Issues 10-11, 2010, p. 2637-2642
 - [62] Woicke N., Wagner T., Eyerer P.. *Selective Laser Sintering of High Temperature Resistant Thermoplastic Polymers*. Proceedings of the 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig, Germany, 2005
 - [63] Langevin D., Grenet J., Saiter J.M.. *Moisture sorption in PET influence on the thermokinetic parameters*. European Polymer Journal, Volume 30, Issue 3, March 1994, p. 339-345
 - [64] Bastioli C., Romano G., Migliare C.. *Water sorption and mechanical properties of dental composites*. Biomaterials, Volume 11, Issue 3, April 1990, p. 219-223
 - [65] Park J.-S., Park J.-W., Ruckenstein E.. *Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogel*. Polymer, Volume 42, Issue 9, April 2001, p. 4271-4280
 - [66] Teunou E., Fitzpatrick J. J.. *Effect of relative humidity and temperature on food powder flowability*. Journal of Food Engineering, Volume 42, Issue 2, November 1999, p. 109-116
 - [67] Beaman J.J., Barlow J.W., Bourell D.L., Crawford R.H., Marcus H.L., McAlea K.P.. *Solid Freeform Fabrication: A New Direction in Manufacturing*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997
 - [68] Savalani Monica Mahesh. *Selective laser sintering of hydroxyapatite - polyamide composites*. PhD in Mechanical and Manufacturing Engineering, Loughborough, UK. UniversityLeicestershire, UK
 - [69] Shi Y, Z Li, H Sun, S Huang, F Zeng. *Effect of the properties of the polymer materials on the quality of selective laser sintering parts*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of materials Design and Application, 1 July 2004, volume 218, numéro 3, p. 247-252
 - [70] AjokuU., Hopkinson N., Caine M.. *Experimental measurement and finite element modeling of the compressive properties of laser sintered Nylon-12*. Materials Science and Engineering: A, Volume 428, Issues 1-2, Juillet 2006, p. 211-216
 - [71] Caulfield B., McHugh P.E., Lohfeld S.. *Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process 2007*. Journal of Materials Processing Technology, Volume 182, 2007, p. 477-488
 - [72] Cheng J., Lao S.. *SLS processing studies of nylon 11 nanocomposites*. Proc. SFF Symp., Austin, 2005, p. 141-149
 - [73] Childs, T.H.C., Hauser, C., Taylor, C.M, Tontovi, A.E., *Simulation and experimental verification of crystalline polymer and direct metal selective laser sintering*. Proc. SFF Symp., Austin, 2000, p. 100-109
 - [74] Kim J., Creasy T. S.. *Selective laser sintering characteristics of nylon 6 / clay – reinforced nanocomposite*. Polymer Testing, Volume 23, Issue 6, Septembre 2004, p. 629-636.
 - [75] Kruth J.-P., Van Elsen M.. *Manufacturing of light weight polymer structures using SLS*. Proceedings of the International Conference Polymers & Moulds Innovations PMI 2005
 - [76] Zarringhalam H., Hopkinson N., Kamperman N.F., de Vlieger J.J.. *Effects of processing on microstructure and properties of SLS Nylon 12*. Materials Science and Engineering: A, Volume 435-436, 5 Novembre 2006, p. 172-180.
 - [77] Rechtenwald T., Niebling F., Pohle D., Esser G.. *An investigation into laser sintering of PEEK*. Proc. LANE, Erlangen: 485-496.
-

-
- [78] Tan K. H., Chua C. K., Leong K. F., Cheah C. M., Gui W.S., Tan W. S., Wiria F.E.. *Selective laser sintering of biocompatible polymers for applications in tissue engineering*. Bio-Medical Materials and Engineering, Volume 15, Numbers 1-2/2005, p.113-124
 - [79] Williams J.M., Adewunmi A., Schek R.M., Flanagan C.L., Krebsbach P.H., Feinberg S.E., Hollister S.J., Das S.. *Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering*. Biomaterials, Volume 26, 2005, p. 4817-4827.
 - [80] Tan K.H., Chua C.K., Leong K.F., Cheah C.M., Cheang P., Abu Bakar M.S., Cha S.W.. *Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone-hydroxyapatite biocomposite blends*. Biomaterials, Volume 24, Issue 18, August 2003 , p. 3115–3123
 - [81] Hopkinson N., Majewski C.E., Zarringhalam H.. *Quantifying the degree of particle melt in Selective Laser Sintering*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, Volume 58, Issue 1, 2009, p. 197–200
 - [82] Majewski C.E., Zarringhalam H., Hopkinson N.. *Effects of Degree of Particle Melt and Crystallinity in SLS Nylon-12 Parts*. Proceedings from the SFF Symposium, Austin, 2008, p. 45–54
 - [83] Berti G., D'Angelo L. , Gatto A., Iuliano L.. *Mechanical characterization of PA-A1₂O₃ composites obtained by selective laser sintering*. Rapid Prototyping Journal, Volume 16, Issue 2, 1995, p. 124-129
 - [84] Athreya Siddharth Ram, Kyriaki Kalaitzidou, Suman Das. *Mechanical and micro structural properties of Nylon-12/carbon black composites: Selective laser sintering versus melt compounding and injection molding*. Composite Science and Technology, Volume 71, Issue 4, 28 February 2011, p. 506-510
 - [85] Pham D. T., Dotchev K. D., Yussof W. A. Y.. *Improvement of part surface finishing in laser sintering by experimental design optimisation (DOE)*. Innovative production machines and systems, third I PROMS Virtual International Conference, 2008, p. 61-66
 - [86] Pham D. T., Dotchev K. D., Yussof W. A. Y., Yang H.-J.. *A study on shrinkage compensation of SLS process by using the Taguchi method*. International Journal of Machine Tools and Manufacture, Volume 42, Issue 11, September 2002, p. 1203-1212
 - [87] Vilaro Thomas. *Fabrication directe de pièces aéronautiques et spatiales en Nimonic 263 et A360 par le procédé de fusion sélective par laser : approche thermique, microstructurale et mécanique*. Sous la direction de Bienvenu Yves et Christophe Colin, Paris, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011
 - [88] Xianfeng Shen, Jin Yao, Yang Wang, Jialin Yan. *Density Prediction of Selective Laser Sintering Parts Based on Artificial Neural Network*. Lecture Notes in Computer Science, Volume 3174, 2004, p. 832-840
 - [89] Ning Y., Fuh J. Y. H., Wong Y. S., Loh H. T.. *An intelligent parameter selection system for the direct metal laser sintering process*. International Journal of Production Research, Volume 42, Issue 1, 2004, p. 183-199
 - [90] Masood S. H., Ratanaway W., Iovenitti P.. *A genetic algorithm for best part orientation system for complex parts in rapid prototyping*. Journal of Materials Processing Technology, Volume 139, p. 110–116.
 - [91] Nelson J.C., Xue S., Barlow J.W., Beaman J.J., Marcus H.L., Bourell, D.L.. *Model of the Selective Laser Sintering of Bisphenol-A Polycarbonate*. Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 32, 1993, p. 2305-2317
 - [92] Weissman E.M., Hsu M.B.. *A Finite Element Model of Multi-layered Laser Sintered Part. Solid Freeform Fabrication*. Proceedings, University of Texas at Austin, Texas, 1991, p. 86-93
 - [93] Boillat E., Kolossov S., Glardon R.. *Finite element and neural network models for process optimization in selective laser sintering*. Proceedings of the Institution of Mechanical
-

-
- Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, Volume 218, number 6, p. 607-614
- [94] Buongiorno M. Nardelli, Fattebert J.-L., Orlikowski D., Roland C., Zhao Q., Bernholc J.. *Mechanical properties, defects and electronic behavior of carbon nanotubes*. Carbon, Volume 38, Issues 11–12, 2000, p. 1703-1711
 - [95] Zamiri A., De S.. *Mechanical properties of hydroxyapatite single crystals from nanoindentation data*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Volume 4, Issue 2, February 2011, p. 146-152
 - [96] Ludwig W., A. King, P. Reischig, M. Herbig, E.M. Lauridsen, S. Schmidt, H. Proudhon, S. Forest, P. Cloetens, S. Rolland du Roscoat, J.Y. Buffière, T.J. Marrow, H.F. Poulsen, *New opportunities for 3D materials science of polycrystalline materials at the micrometre lengthscale by combined use of X-ray diffraction and X-ray imaging*. Materials Science and Engineering: A, Volume 524, Issues 1–2, 25 October 2009, Pages 69-76
 - [97] Wenjie Zuo, Weiwei Li, Tao Xu, Shengyi Xuan, Jingxin Na. *A complete development process of finite element software for body-in-white structure with semi-rigid beams in .NET framework*. Advances in Engineering Software, Volume 45, Issue 1, March 2012, Pages 261-271.
 - [98] Détrez Fabrice. *Nanomécanismes de Déformation des Polymères Semi-Cristallins: Etude In Situ par Microscopie à Force Atomique et Modélisation*. Sous la direction de Seguela Roland, Lille, Université de Lille Nord de France, 2008
 - [99] Gurson A. L.. *Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth - part I : yield criteria and flow rules for porous ductile media*. Journal of Engineering Materials and Technology, Volume 99, Issue 1, 1977, p. 2-15
 - [100] Tvergaard Viggo. *Influence of voids on shear band instabilities under plane strain conditions*. International Journal of Fracture, Volume 17, Number 4, August 1981
 - [101] Cédric Regrain, Lucien Laiarinandrasana, Sophie Toillon. *Experimental and numerical study of creep and creep rupture behavior of PA6*. Engineering Fracture Mechanics, Volume 76, Issue 18, December 2009, p. 2656–2665.
 - [102] <http://www.fh-co.com>, WayPoint® Stereotactic System
 - [103] <http://www.eos.info>
 - [104] <http://www.3dsystems.com/>
 - [105] 3D Systems Receives U.S. Air Force Rapid Innovation Fund Award, Tuesday, October 23, 2012 - 09:45, <http://www.3dsystems.com>
 - [106] Franck Henriroux, Philippe Frémiot. *Fabrication directe thermoplastique et métallique, Les premières applications chez Dassault Aviation*. 12^{ème} assises européennes du prototypage rapide: Prototypage et Fabrication rapide, les 4,5 et 6 mars 2008, Ecole Centrale Paris
 - [107] Site internet de E2R direct manufacturing, www.e2r-rp.com
 - [108] Ogle models, industry gallery, architecture, www.oglemodels.com
 - [109] Source journal télévisé de France 2, Fabrication des pièces par AGTX
 - [110] Cotter Molly. *3D Printed Robot Spider Can Save Lives and Analyze Hazardous Surroundings*. inhabitat.com, 11/05/11
-

CHAPITRE 2 : ADAPTABILITE DES POUDRES POLYMÈRES AU PROCÉDÉ SLS

Ce deuxième chapitre vise à décrire et comprendre le comportement des différentes poudres de polymères thermoplastiques sélectionnés pour la fabrication additive thermoplastique par le procédé SLS. En effet, les propriétés des différentes poudres vont influencer le déroulement du procédé et *in fine* la qualité de la matière consolidée. L'état de l'art a permis de faire un choix parmi un ensemble de propriétés des poudres assez vaste. On recherchera prioritairement à déterminer les propriétés morphologiques des particules, la présence d'eau, l'écoulement des poudres et les propriétés thermiques des polymères sélectionnés. Une étude de l'aptitude à la coalescence des particules de poudre et à leur recyclabilité complètera ce chapitre.

CHAPITRE 2 : ADAPTABILITE DES POUDRES POLYMÈRES AU PROCÉDÉ SLS..... 64

2.1 Présentation des polymères sélectionnés.....	66
2.1.1 Polyamide 12	66
2.1.2 Poly(éther-éther-cétone).....	68
2.1.3 Poly(éther-cétone-cétone)	70
2.1.4 Conclusion.....	72
2.2 Analyses des particules de poudre	73
2.2.1 Morphologie des particules de poudre	73
2.2.2 Masse volumique absolue et porosité intraparticulaire	80
2.2.3 Surface spécifique et diamètre moyen BET	82
2.2.4 Énergie de surface	84
2.2.5 Conclusion.....	84
2.3 Absorption d'eau par les poudres	86
2.3.1 Séchage des poudres	86
2.3.2 Saturation en eau des poudres.....	87
2.3.3 Conclusion.....	88
2.4 Aptitude à l'écoulement des poudres	89
2.4.1 Mesures angulaires	89
2.4.2 Aptitude au tassement	92
2.4.3 Coulabilité des poudres en machine SLS	97
2.4.4 Conclusion.....	100
2.5 Propriétés thermiques des poudres.....	103
2.5.1 Méthodes utilisées.....	103
2.5.2 Analyses des polyamides	104
2.5.3 Analyses des PEEKs	106
2.5.4 Analyses des PEKKs	108
2.5.5 Conclusion des analyses thermiques	110

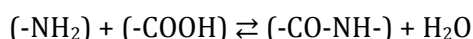
2.6	Aptitude à la coalescence des particules de poudre	112
2.6.1	<i>Viscosité à l'état fondu.....</i>	112
2.6.2	<i>Tension de surface liquide/gaz.....</i>	115
2.6.3	<i>Temps de coalescence.....</i>	116
2.7	Analyse préliminaire de la recyclabilité des poudres	118
2.7.1	<i>Évolution de la morphologie.....</i>	118
2.7.2	<i>Évolution de la coulabilité</i>	120
2.7.3	<i>Évolution des propriétés thermiques.....</i>	121
2.7.4	<i>Conclusion de l'analyse de la recyclabilité.....</i>	122
2.8	Conclusion de l'analyse des poudres	124
2.9	Références bibliographiques de l'analyse des poudres	127

2.1 Présentation des polymères sélectionnés

Actuellement, seules les poudres de polyamide 11 et 12 ont atteint un degré de maturité suffisant pour être utilisées industriellement dans la fabrication de pièces aéronautiques par la technologie *SLS*. C'est pourquoi une poudre en polyamide 12 élaborée pour le procédé de fabrication additive par frittage laser de lits de poudre a été sélectionnée comme poudre de référence (notée PA12). Toutefois, cette poudre ne satisfait pas les exigences techniques pour des pièces devant travailler dans des conditions sévères : températures supérieures à 80 °C, résistance aux hydrocarbures, faible dégagement de fumées lors de la combustion, *etc.* C'est pourquoi, à cette poudre en polyamide 12, vient se rajouter une poudre en polyamide semi-aromatique (notée PPA), trois poudres en poly(éther-éther-cétone) (notées *PEEK_A*, *PEEK_B* et *PEEK_C*) et deux poudres en poly(éther-cétone-cétone) (notées *PEKK_A* et *PEKK_B*).

2.1.1 Polyamide 12

« Par le volume annuel de production, le nombre de polymères différents et la variété des applications, la famille des polyamides est la plus importante des cinq grandes familles de polymères techniques » [1]. Les polymères de la famille des polyamides sont préparés par polycondensation de monomères difonctionnels comprenant des groupements amines (-NH₂) et acide (-COOH). Ils forment ainsi des macromolécules linéaires comprenant des motifs amides (-CO-NH-) qui ont la capacité de cristalliser. La réaction de polycondensation forme une molécule d'eau pour chaque motif amide formé suivant la réaction suivante :



La réaction de polycondensation correspond à un équilibre réactionnel, ce qui signifie qu'il est possible de faire réagir les motifs amides avec une molécule d'eau pour reformer un groupement amine et un groupement acide, la liaison amide est alors rompue. Ce phénomène explique la sensibilité des polyamides à l'eau.

D'autre part une liaison hydrogène très énergétique peut se créer entre deux groupements amides. Ces liaisons très énergétiques sont à l'origine des bonnes propriétés des polyamides : tenue en fatigue, résistance au choc, à l'abrasion, résistance aux solvants. A titre d'exemple, dans le cas du polyamide 11, l'énergie cohésive est de 158 kJ/mol, à comparer avec le PVC, 19 kJ.mol⁻¹ ou le polyéthylène, 8,8 kJ.mol⁻¹ [1], Figure 1 :

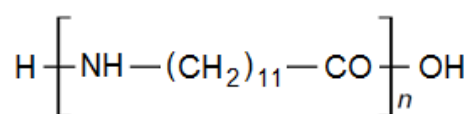


Figure 1 : Formule chimique du PA12

Le polyamide 12, de formule chimique H[NH—(CH₂)₁₁—CO]_nOH, est un polyamide aliphatique cristallin obtenu par polycondensation d'un amino-acide, le lauro lactame. La

numérotation 12 correspond aux 12 atomes de carbone contenus dans le monomère, c'est-à-dire le lauro lactame. Les douze atomes de carbone font que le PA12 a une faible proportion de groupements amides le long de sa macromolécule comparativement aux autres polyamides (PA6 ou PA11). C'est pourquoi le PA12 reprend peu d'eau par rapport aux autres polyamides, ce qui lui confère une meilleure stabilité.

Le polyamide 12 peut cristalliser suivant quatre structures cristallines notées α , α' , γ et γ' . La structure cristalline la plus fréquemment obtenue par des procédés conventionnels de mise en forme est la forme γ [2] (d'après les travaux de [3], [4], [5] et [6]). Sa température de transition vitreuse et de fusion se place à 45 °C et 178 °C avec une enthalpie de fusion du PA12 cristallisé à 100 % égale à 233,6 J.g⁻¹ [7]. De plus, une enthalpie de fusion de 209,3 J.g⁻¹ est annoncée par S. Gogolewski *et al.* [8] pour cette phase γ . La proportion de phase cristalline du polyamide 12 peut atteindre 25 % en masse [2]. La densité de la phase cristalline γ du polyamide 12 dépend, entre autres, des conditions de refroidissement et des valeurs variant de 1,034 à 1,106 ont été répertoriées par S. Gogolewski *et al.* [8]. Pour ce qui est de la densité de la phase amorphe, trois publications indiquent la même valeur : 0,990, cette densité étant moins dépendante des conditions opératoires [8].

Le PA12 n'est pas un polyamide très utilisé ni dans l'industrie ni dans le domaine de la recherche académique, hormis dans les applications de SLS. Ses propriétés mécaniques sont présentes dans une étude de A. Bhattacharyya *et al.* [9], Figure 2 :

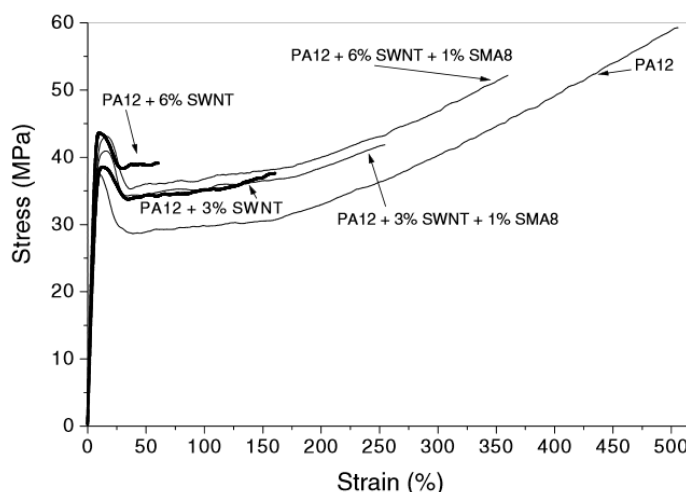


Figure 2 : Courbes de traction du PA12 (SWNT = Single walled nanotubes et SMA8 = styrene maleic anhydride copolymer, donc le nom commercial est Dylark 232)

Le même auteur annonce que le PA12 possède une contrainte au seuil de plasticité, σ_y , de 36,7 MPa et une contrainte à la rupture de 58,2 MPa pour une déformation de 504,2 %. De même, le module d'Young est mesuré à une valeur de 1300 MPa et la température de transition vitreuse à 51,9°C par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les polyamides semi-aromatiques (ou polyphthalamides) font partie de la famille des homopolyamides avec les polyamides aliphatiques et les polyamides aromatiques [1]. Leur nom provient de la présence d'un cycle aromatique sur leur macromolécule. Ce motif aromatique, par son encombrement stérique, se traduit par une meilleure conservation des propriétés à haute(s)

température(s) comparée aux polyamides aliphatiques. Pour les PPAs, généralement, les températures de transition vitreuse et de fusion sont plus élevées comparées à un polyamide aliphatique. Leur aptitude à cristalliser dépend de la nature du motif.

2.1.2 Poly(éther-éther-cétone)

Le PEEK est un thermoplastique à structure quasi linéaire de la famille des poly(aryl-éther-cétone) (PAEK), Figure 3 :

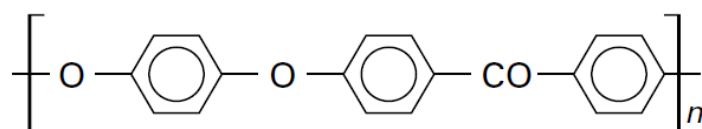


Figure 3 : Formule chimique du PEEK

La formulation du PEEK lui permet de cristalliser suivant une structure cristalline orthorhombique [10]. T.W. Giants *et al.* ont montré que la densité de la phase cristalline du PEEK est de 1,378 [11], tandis que Hay *et al.* ont mesuré celle de la phase amorphe à 1,264 [12]. Les différentes mesures de la densité de la phase amorphe sont constantes d'une publication à une autre. À l'inverse, la densité de la phase cristalline dépend des conditions de cristallisation et des densités de 1,36 à 1,41 ont été répertoriées par C. Nicodeau [13]. Une enthalpie de fusion de la phase cristalline seule de 130 J.g⁻¹ est rapportée par Peggy Cebe *et al.* [14]. Cette valeur est reprise dans toutes les études consultées.

Ses nombreux cycles aromatiques ainsi que ses nombreuses liaisons éther (stabilisées par la résonance avec les cycles aromatiques) lui confèrent une très bonne résistance mécanique à haute température (tout comme les polysulfones)[15]. Ce thermoplastique a suscité depuis quelques années l'intérêt des industriels de l'aéronautique pour ses propriétés intrinsèques :

- c'est un thermoplastique semi-cristallin (il conserve donc une partie de ses propriétés mécaniques au-dessus de sa température de transition vitreuse),
- il satisfait la réglementation REACH,
- il possède une température de transition vitreuse relativement élevée d'environ 145-150 °C,
- il est résistant au feu (UL94 V0 [16]),
- il présente un pic de fusion unique de l'ordre de 340 °C,
- il possède une résistance chimique à de nombreux produits, dont l'eau [13] (d'après [17], [18] et [19]).

Il a aussi, dans une large mesure, focalisé l'attention du domaine médical depuis la confirmation de sa biocompatibilité (due à sa stabilité chimique) en 1987 [20].

Les propriétés mécaniques en statique d'un PEEK ont été publiées dans un article de Rae *et al.* [21] et les principaux résultats sont les suivants, Figure 4 :

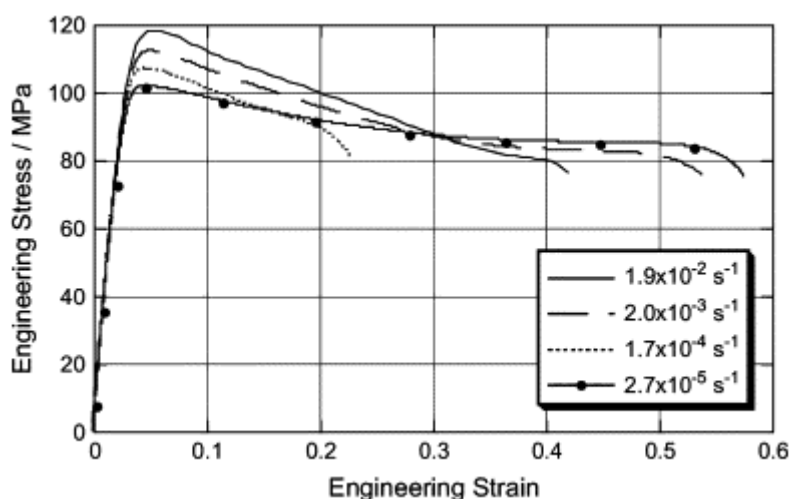


Figure 4 : Courbes de traction d'un PEEK injecté mesurées en traction uniaxiale sous différentes vitesses de déformation, d'après [21]

Une contrainte à la rupture de l'ordre de 100-120 MPa est annoncée, ainsi qu'un module d'Young de l'ordre de 3500 MPa et un caractère ductile (jusqu'à plus de 50 % d'élongation avant la rupture aux faibles vitesses de déformation). Sa ductilité est un avantage car il est plus facile de prévoir les modes de dégradation et donc la plage des sollicitations que peut supporter le matériau en service, comparativement à un matériau fragile.

De -50 à +150 °C le module d'élasticité du PEEK en statique ne varie pas. Néanmoins, il existe un abaissement important de la contrainte d'écoulement, passant de 140 MPa à -50 °C, à 75 MPa à 100 °C et enfin 50 MPa à 150°C, Figure 5 :

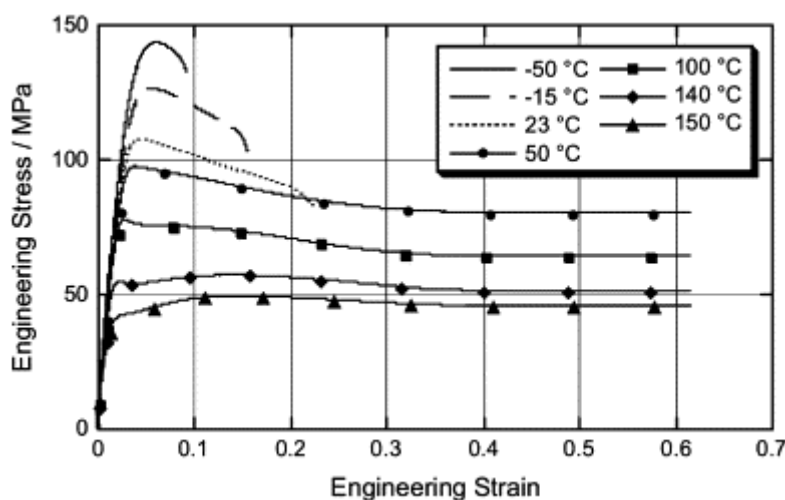


Figure 5 : Courbes de traction d'un PEEK injecté mesurées en traction uniaxiale à différentes températures, d'après [21]

Il faudra donc étudier en détails les propriétés mécaniques, et notamment la limite d'élasticité, si les applications visées atteignent les 150 °C.

Un autre point important concerne la dégradation des PEEK lorsqu'ils sont portés au-dessus de leur point de fusion [13] (d'après [22-26]) En effet, les conclusions de C. Nicodeau confirment que des mécanismes d'oxydation provoquent la réticulation des macromolécules et apparaissent lorsque le PEEK est porté au-dessus de son point de fusion. Ces mécanismes de réticulation

ayant pour effet une augmentation de la viscosité, une diminution de la vitesse de cristallisation et une diminution de la cristallinité maximale atteignable. Ces mécanismes de dégradation ont donc pour conséquences de diminuer la mobilité des macromolécules de *PEEK* et donc sa capacité à être consolidé à l'aide de machines *SLS*. Il faudra porter un soin particulier lors du recyclage de la poudre de *PEEK* non consolidée à l'issue de la fabrication par *SLS*.

2.1.3 Poly(éther-cétone-cétone)

Le *PEKK*, tout comme le *PEEK*, appartient à la famille des *PAEK*. Néanmoins, la première différence entre le *PEKK* et le *PEEK* réside dans la présence d'un groupement cétone en plus pour le *PEKK* et d'un groupement éther en moins, Figure 6 :

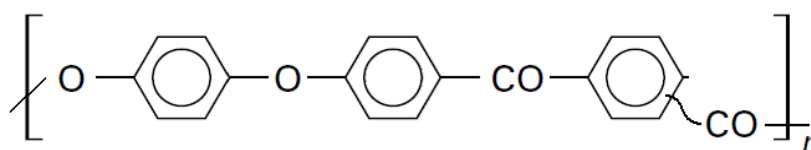


Figure 6 : Formule chimique du *PEKK*

La conséquence de cette différence est une rigidité légèrement supérieure, une température de transition vitreuse et de fusion plus élevée pour le *PEKK* que pour le *PEEK* [27], et ce pour deux raisons. La première de ces raisons est que le groupement cétone est plus rigide que le groupement éther (T_g plus importante). De même, la liaison cétone en plus associée à la liaison éther en moins augmente la densité de la phase cristalline et conduit à une stabilité thermique de la phase cristalline plus importante.

De façon générale, il est possible de relier la température de fusion d'un *PAEK* à sa proportion de groupement cétone par rapport au groupement éther [28], Figure 7 :

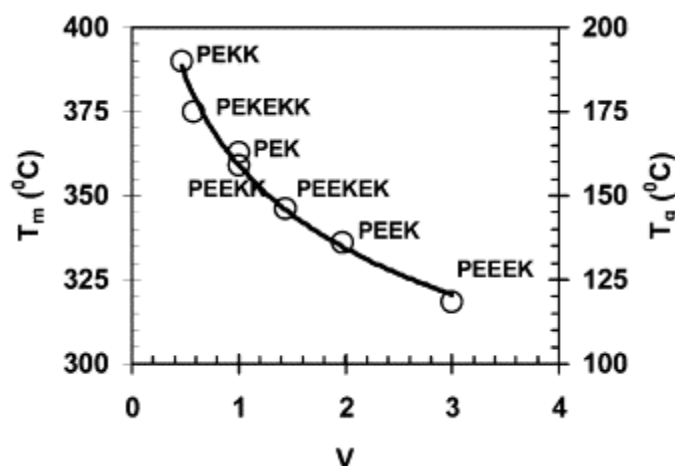


Figure 7 : Évolution de la température de fusion, T_m sur la figure, en fonction de la proportion de groupement cétone par rapport au groupement éther

La seconde différence est la possibilité de contrôler la présence de groupements isophthaloyle et téréphtaloyle sur la chaîne macromoléculaire, Figure 8 :

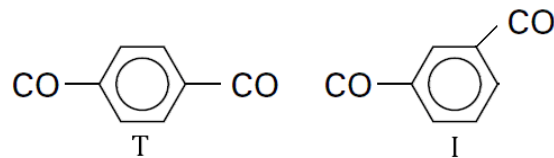


Figure 8 : Groupement téréphtaloyle (T) et isophtaloyle (I)

En effet, la terminologie *PEKK* regroupe un ensemble de copolymères pouvant avoir des rapports T/I différents. Les effets de cette variation du rapport T/I sont la possibilité de contrôler la vitesse de cristallisation, la cristallinité maximale ou encore les propriétés mécaniques finales du composé [29-32]. Ainsi, l'augmentation de groupements isophtaloyles a pour effet d'augmenter la flexibilité des chaînes macromoléculaires et de diminuer la vitesse de cristallisation.

Deux formes cristallines peuvent être observées pour les *PEKK*, la forme 1, orthorhombique, similaire à celle observée pour les *PEEK* ($a = 0.769$ nm, $b = 0.606$ nm et longitudinal $c = 1.016$ nm) et la forme 2, ($a = 0.393$ nm, $b = 0.575$ nm et $c = 1.016$ nm) [34]. Pour plus de détails sur les différentes formes cristallines du *PEKK*, le lecteur peut se rapporter à l'article de Tianxi Liu *et al.* [34]. Aucune valeur de densité et d'enthalpie de fusion de la phase 1 ou 2 n'a été trouvée dans la bibliographie.

Les propriétés mécaniques d'un *PEKK* sont disponibles dans l'article de Daoji Gan *et al.* [35]. Ainsi, ce *PEKK* possède un module d'Young de 4200 MPa (écart-type de 810 MPa suivant ses mesures), une contrainte à la rupture de 102 MPa (écart-type = 3,9 MPa), une température de transition vitreuse de 159 °C et enfin une elongation à rupture de 62,1 % (écart-type = 2,5 %).

Pour finir, une étude sur un *PEKK* fournie par Dupont© et effectuée par l'ARL (*Army Research Laboratory*) montre que les phénomènes de dégradation (détectés par la perte de masse) débutent aux alentours de 500 °C sous azote (*nitrogen*) et sous air [36], Figure 9 :

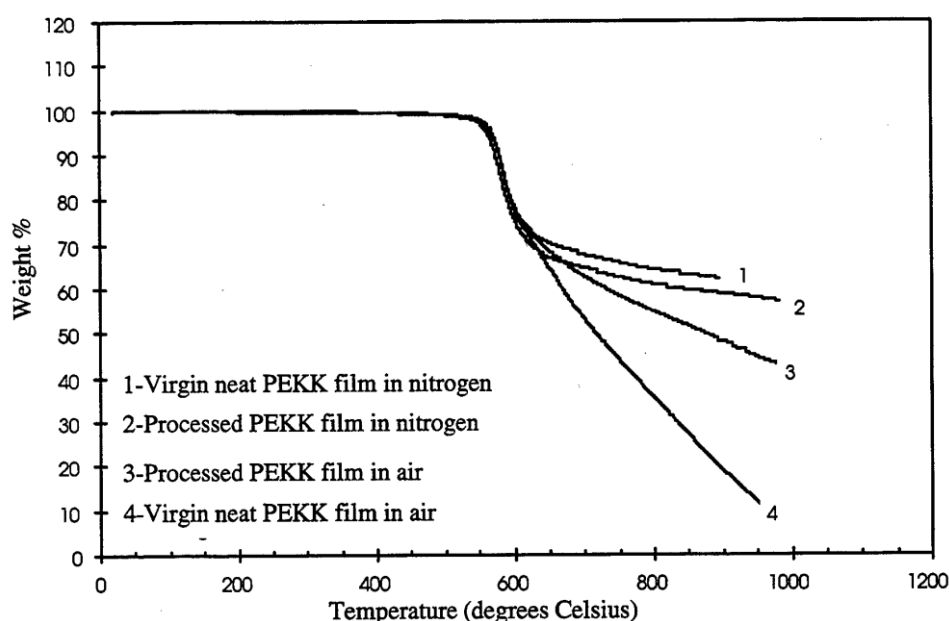


Figure 9 : Thermogramme de l'analyse thermogravimétrique de films de *PEKK*

La présence d'oxygène lors de la montée en température accélère la perte de masse de ce *PEKK* et aboutit à une dégradation finale plus importante.

2.1.4 Conclusion

Pour conclure, il est possible de résumer quelques données des propriétés du PA12, du *PEEK* et d'un *PEKK*, Tableau 1 :

Poudre	PA12	<i>PEEK</i>	<i>PEKK</i>
T _g (°C)	45	145-150	159
T _f / T _m en °C	178	340	390
Formes cristallines	α , α' , γ , γ'	phase orthorhombique	2 phases orthorhombiques
ΔH_c (χ_c 100%) en J.g ⁻¹	233,6 et 209,3 (phase γ)	130	-
ρ_c en g.cm ⁻³	1,034 à 1,106 (phase γ)	1,378	-
ρ_a en g.cm ⁻³	0,99	1,264	-
E en MPa	1300	3500	4200
Contrainte au seuil de plasticité, σ_y en MPa	36,7	100-120	102
Elongation à la rupture, %	504,2	44-55	62,1

Tableau 1 : Résumé des données bibliographiques sur le PA12, le *PEEK* et le *PEKK*

Ces données serviront à identifier les différentes formes cristallines présentes dans les poudres, à vérifier la cohérence des plages de transition vitreuse et de fusion ou encore à tenter d'évaluer la présence de porosité dans les particules de poudre.

2.2 Analyses des particules de poudre

Les poudres thermoplastiques sélectionnées pour le projet n'ont pas été développées pour le procédé de frittage sélectif par laser, contrairement au PrimePart© (polyamide 12 noté PA12 par la suite) de la société EOS GmbH. C'est pourquoi cette poudre est la première à avoir été analysée et a servi comme base de comparaison.

La morphologie et la taille des particules ayant un impact direct sur l'aptitude à la formation d'un lit de poudre compacte, homogène et uniforme, elles seront observées au microscope électronique à balayage et traitées par analyse d'images.

La masse volumique absolue ou apparente des particules a aussi été mesurée pour estimer la quantité de porosité interne (ou porosité intraparticulaire) et pouvoir calculer *in fine* la porosité totale du lit de poudre.

La surface spécifique des particules est une donnée représentative de la surface d'interaction des particules avec le milieu extérieur (gaz environnant) et sera elle aussi mesurée.

La reprise en eau sera quantifiée car l'eau présente dans les poudres affecte directement leur coulabilité et peut dégrader la tenue mécanique du thermoplastique lors de sa fusion.

Enfin, nous nous intéresserons aux énergies de surface des particules de poudre. En effet, nous verrons que l'énergie de surface, ou encore la tension superficielle, des particules composant la poudre donne une information importante sur sa coulabilité.

2.2.1 Morphologie des particules de poudre

L'analyse morphologique est divisée en trois parties. La première est une observation visuelle de l'aspect des poudres (couleur et présence de flocules). La deuxième partie est consacrée à l'observation par microscopie électronique à balayage des particules de poudre et aux analyses d'images des clichés obtenus. Enfin, une analyse par granulométrie par laser a été effectuée.

Observation visuelle

La première observation effectuée est visuelle : nous avons regardé la couleur de la poudre et si elle présentait ou non des flocules (amas de poudre, Cf. Chapitre 1 : [1.2.2.3](#)), Figure 10 :



Figure 10 : Photographie de la poudre de PEEK C dans une spatule

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la présence de flocules est un indicateur de la coulabilité de la poudre. En effet, la présence d'amas de poudre indique l'existence de liaisons interparticulaires suffisantes pour s'opposer à la gravité et donc suffisantes pour diminuer la coulabilité de la poudre. Les données recueillies sont les suivantes, Tableau 2 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
Couleur de la poudre	Blanche	Blanche	Blanche	Blanche	Grise	Blanche	Blanche
Présence de flocules	Non	Oui	Oui/Non	Oui/Non	Non	Non	Non

Tableau 2 : Morphologie des différentes poudres (œil nu)

La totalité des poudres apparaissent blanches ou tout du moins beige, seul le *PEEK_C* apparaît gris sombre. Le PA12 et le PPA sont des polymères nativement blancs. Les polymères de la famille des *PAEK* ont quant à eux des couleurs s'étalant du blanc au brun en fonction de leur fraction cristalline. La couleur grise du *PEEK_C* peut provenir d'un enrobage à base de noir de carbone.

Nous sommes ensuite descendu de plusieurs ordres de grandeur, passant du millimètre à la dizaine de nanomètres grâce à l'observation par microscopie électronique (MEB).

Observations en microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique ont été obtenus à l'aide d'un microscope électronique à balayage DSM 982 de la marque ZEISS® équipé d'un canon à émission de champ et d'une colonne Gemini®. Le but est d'observer la morphologie des particules de poudre et la présence ou non de nano-particules sur leur surface, Figure 11 à 17 :

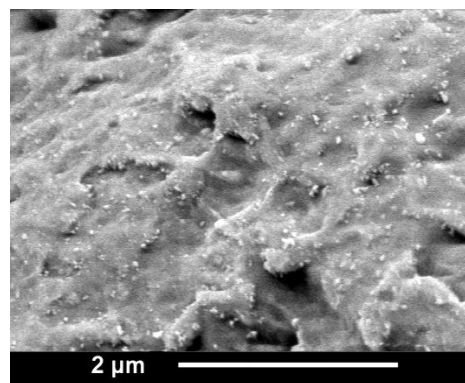
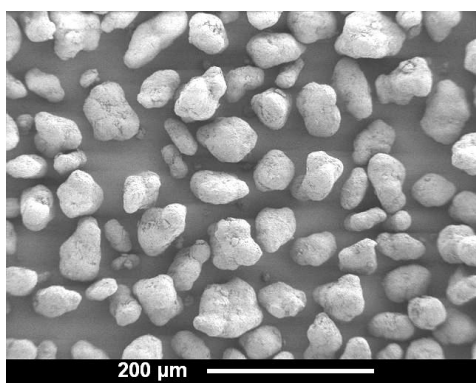


Figure 11 : Clichés en microscopie électronique à balayage de la poudre en PA12

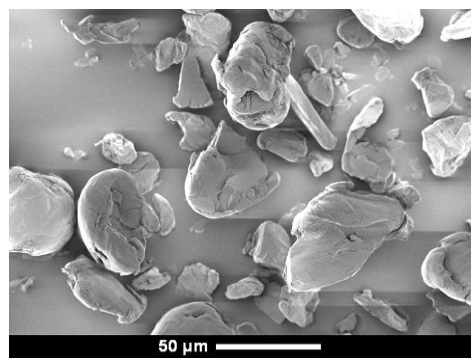
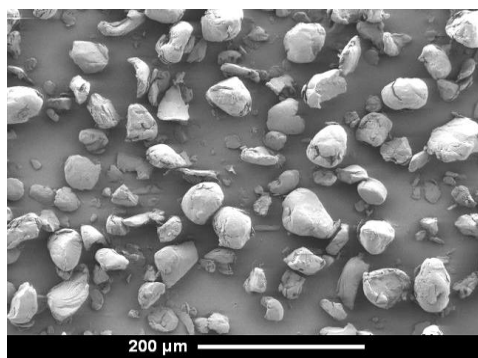


Figure 12 : Clichés en microscopie électronique à balayage de la poudre en PPA

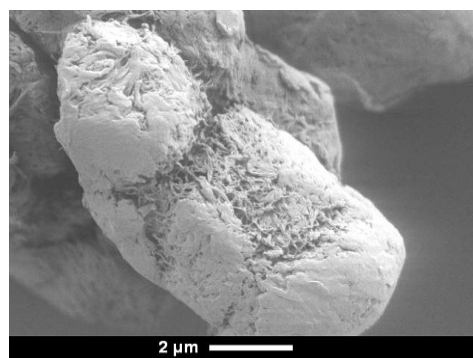
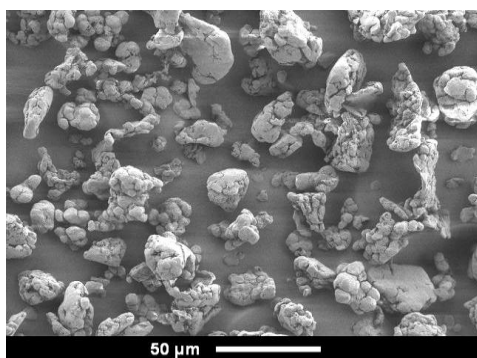


Figure 13 : Clichés en microscopie électronique à balayage de la poudre de PEEK_A

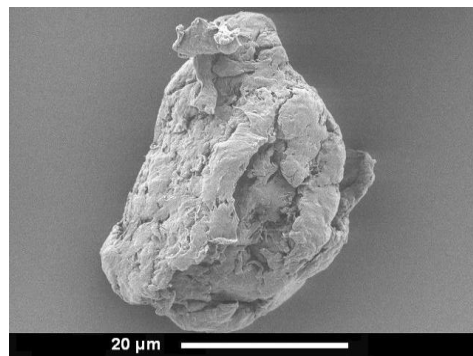
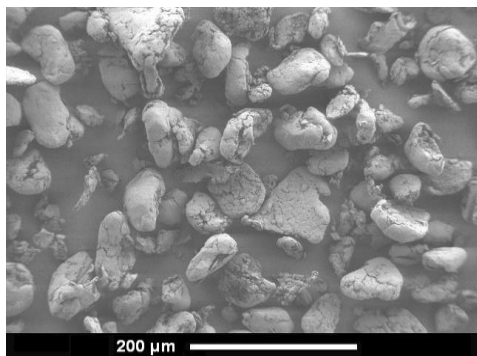


Figure 14 : Clichés en microscopie électronique à balayage de la poudre de PEEK_B

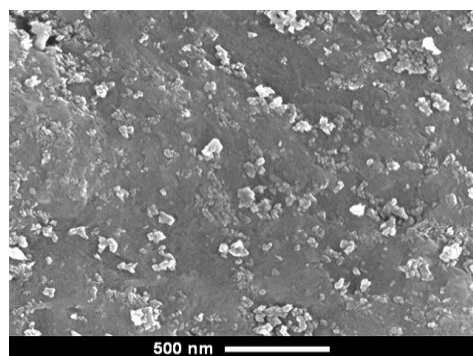
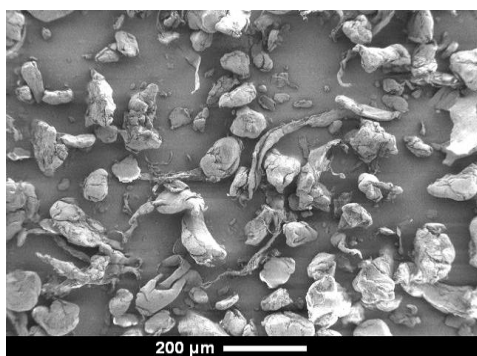


Figure 15 : Clichés en microscopie électronique à balayage de la poudre de PEEK_C

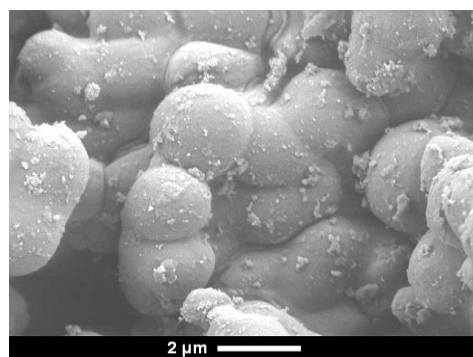
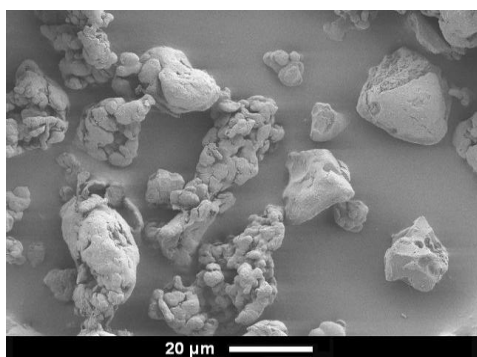


Figure 16 : Clichés en microscopie électronique à balayage de la poudre PEKK_A

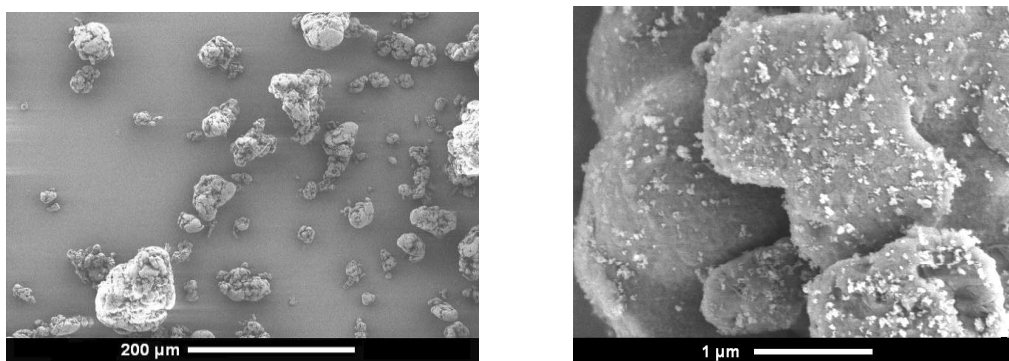


Figure 17 : Clichés en microscopie électronique à balayage de la poudre de PEKK_B

Des nano-particules sont observables à fort grandissement à la surface des particules de certaines poudres ; ces nano-particules constituent l'enrobage (enrobage de type discret), Tableau 3 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
Enrobage (C, SiO ₂ , TiO ₂ ...)	Oui	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui
Taille de l'enrobage (nm)	30-60	-	-	-	70-110	40-150	10-60

Tableau 3 : Enrobage des poudres étudiées

Compte tenu de la petite taille des nanoparticules, nous pouvons estimer que les forces de van der Waals assurent la cohésion des particules de polymères avec ces nanoparticules.

Nous avons pu observer la présence d'enrobage pour quatre des sept poudres étudiées. Pour quantifier et identifier l'enrobage plus en détails, il est possible de recueillir les nanoparticules dans une solution de dichlorométhane par exemple. Pour cela, il est nécessaire de « laver » la poudre et filtrer la solution pour isoler les nanoparticules des particules de polymères. Une fois les nanoparticules isolées, il est possible de les observer au MEB (morphologie), au granulomètre par laser (granulométrie), à l'EDX ou encore en spectroscopie infrarouge (identification du composé). Ces analyses n'ont pas été faites car nous avons estimé, dans une première approche, que les effets de ces derniers paramètres ne seraient pas étudiés. Néanmoins, nous savons que le spectre d'absorption des poudres en lien avec la longueur d'onde du laser utilisé pendant le frittage des poudres demeure une donnée importante.

Nous pouvons aller plus loin dans l'analyse de la morphologie des particules de polymères par analyse d'images.

Analyse d'images : circularité et rapport d'élancement

Il est intéressant de quantifier la morphologie des particules de polymères pour plusieurs raisons : la première est de connaître la répartition granulométrique des particules pour s'assurer des épaisseurs du lit de poudre déposables en machine (cette propriété conditionne la précision de la pièce, la vitesse de fabrication et surtout la possibilité ou non de consolider la matière par SLS). La deuxième est d'identifier les effets notables de la morphologie des particules de la poudre sur les propriétés de celle-ci (la coulabilité par exemple).

Pour cela, les contours des particules sont mesurés à partir d'images obtenues au MEB et une surface projetée est reconstituée pour chaque particule. De 100 à 150 particules sont ainsi analysées pour constituer un échantillon représentatif de chaque poudre, Figure 18 :

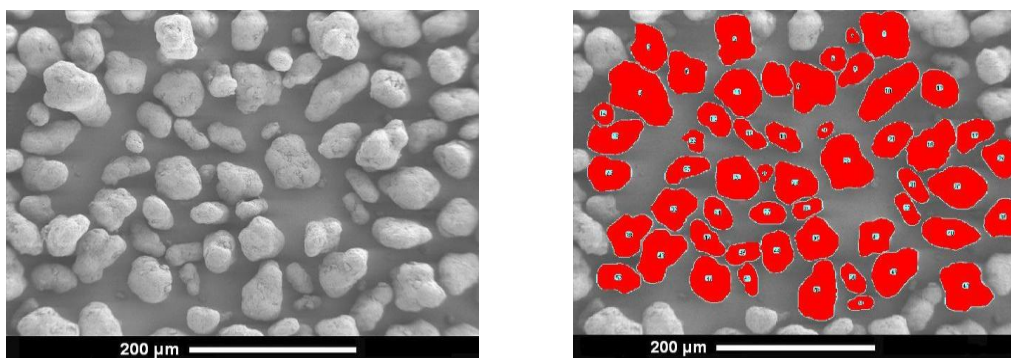


Figure 18 : Cliché obtenu en microscopie électronique à balayage de la poudre de PA12 avant (à gauche) et après (à droite) traitement de l'image.

Il est ensuite nécessaire de déterminer le ou les indicateurs les plus adaptés pour poursuivre l'analyse. Il existe dans la littérature des dizaines de paramètres de formes différents, permettant de caractériser la morphologie des particules. Afin de choisir les plus pertinents, nous nous sommes appuyés sur la norme ISO 13322-1:2004 [37] et sur une étude de Anneke M. Bouwman *et al.* [38]. Nous en avons choisi deux : la circularité et le rapport d'élancement encore parfois appelé rapport de forme ou *aspect ratio*.

La circularité des particules est définie comme le rapport entre l'aire projetée de la particule et le carré de son périmètre en comparaison avec celui d'une particule circulaire. Elle se calcule comme suit :

$$\text{Circularité} = 4 \cdot \pi \cdot A / P^2$$

Avec : A l'aire de la particule analysée (μm^2)

P le périmètre de la particule analysée (μm)

Ce paramètre permet d'évaluer l'état morphologique des particules : plus il se rapproche de 1,0 et plus la particule est de forme circulaire.

Le rapport d'élancement ou encore rapport de forme est défini comme le rapport entre les diamètres de Féret maximal et minimal ($dF_{\text{max}}/dF_{\text{min}}$). On appelle diamètre de Féret (dF) la distance comprise entre une direction donnée D et la parallèle à cette direction de telle sorte que l'ensemble de la projection de la particule soit comprise entre ces deux parallèles. Si l'on fait tourner la droite D autour de la particule, on trouvera une position de D pour laquelle dF est maximal et minimal : diamètres de Féret minimal (dF_{min}) et maximal (dF_{max}). Ce rapport d'élancement permet de quantifier l'anisotropie de forme de la particule, c'est-à-dire si elle est plus ou moins allongée. Les résultats des analyses sont les suivants, Tableau 4 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
Circularité moyenne	0,788	0,716	0,653	0,581	0,639	0,527	0,618
Écart-type relatif (%)	9	19	24	29	31	34	31
Rapport d'élancement	1,40	1,57	1,51	1,52	1,63	1,55	1,55

Tableau 4 : Circularité et rapport d'élancement des particules de poudres étudiées

Nous pouvons constater que la poudre PA12 développée spécifiquement pour la fabrication directe par *SLS* possède la circularité la plus élevée, la dispersion de morphologie la plus faible et enfin le rapport d'élancement le plus bas.

La granulométrie a aussi été estimée à l'aide des mesures des diamètres de Feret. Pour cela, il a été choisi de sélectionner le diamètre de Feret moyen défini comme la moyenne du diamètre de Feret maximal et minimal d'une particule.

Nous avons ainsi pu déterminer les diamètres d_{10} , d_{50} et d_{90} , à partir d'une distribution cumulée en nombre de particules. Le premier de ces diamètres correspond au fait que 10 % des particules ont un diamètre de Feret moyen inférieur à d_{10} , le second correspond à 50 % des particules qui ont un diamètre inférieur à d_{50} et le dernier correspond à 90 % des particules qui ont un diamètre inférieur à d_{90} . Nous avons aussi calculé le rapport du d_{90} sur le d_{10} , car nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était préférable de consolider des poudres dont la granulométrie n'était pas "trop" étalée. La Figure 19 montre un exemple de la granulométrie en nombre obtenue avec la poudre de PA12 à partir du diamètre de Feret moyen, Figure 19 :

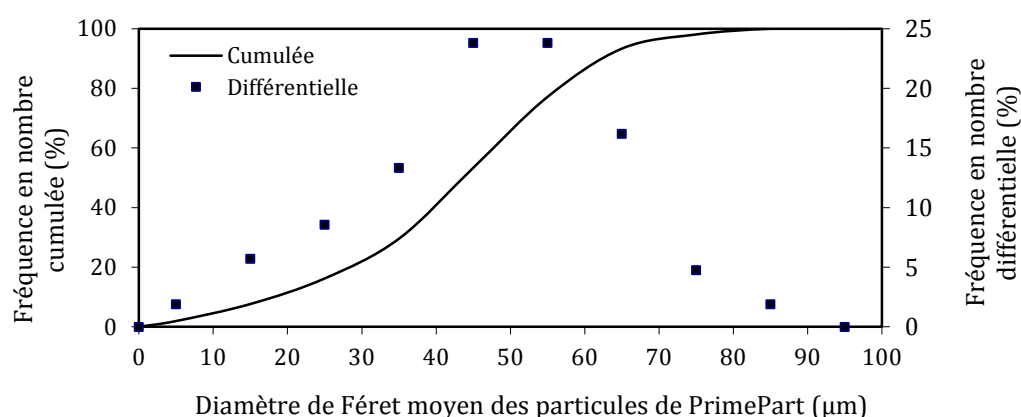


Figure 19 : Granulométrie en nombre de particules du PA12 (analyse d'images MEB)

Nous pouvons observer une répartition granulométrique quasi gaussienne monomodale dans le cas du PA12. Les données quantitatives obtenues pour toutes les poudres sont les suivantes, Tableau 5 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
d_{10} (μm)	18	5	4	12	17	7	3
d_{50} (μm)	44	19	10	37	24	31	20
d_{90} (μm)	63	45	22	71	62	80	64
$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ ("span")	1,02	2,11	1,80	1,59	1,88	2,35	3,05
d_{90}/d_{10}	3,5	9,0	5,5	5,9	3,6	11,4	21,3

Tableau 5 : Récapitulatif des données morphologiques (MEB -Nombre)

Encore une fois la poudre de PA12 se détache des autres poudres par son resserrement granulométrique.

L'analyse d'images n'est pas la technique la plus communément utilisée pour l'analyse granulométrique de poudres polymères, métalliques ou céramiques. Le plus souvent c'est la granulométrie par laser qui est utilisée.

Granulométrie laser

Cette technique permet d'analyser la granulométrie en volume d'un grand nombre de particules et elle est facile à mettre en œuvre. Des mesures de granulométrie par laser ont donc été réalisées avec un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000. La poudre est introduite dans une trémie d'alimentation. Par vibration, la poudre est dirigée vers une cellule de mesure. Juste avant le passage devant celle-ci, la poudre est dispersée dans un flux d'air à pression réglable. Les particules de poudre vont ainsi diffracter le faisceau laser lors de leur passage devant celui-ci. Pour des tailles de particules inférieures à 15 microns, des phénomènes optiques particuliers interviennent. Il est nécessaire de corriger ces phénomènes en donnant les indices de réfraction du milieu et de la particule ainsi que l'indice d'absorption de la particule (théorie de Mie). Dans le cas de cette étude, une particule composée d'un indice de réfraction par défaut (1,52), d'un indice d'absorption par défaut (0,1) et de l'indice de réfraction de l'air ($n = 1$) a été utilisée. Les résultats obtenus par analyse d'images et par granulométrie laser sont les suivants, Tableau 6 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
d_{10} (μm)	18	5	4	12	17	7	3
d_{50} (μm)	44	19	10	37	24	31	20
d_{90} (μm)	63	45	22	71	62	80	64
$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	1,02	2,11	1,80	1,59	1,88	2,35	3,05
d_{90}/d_{10}	3,5	9,0	5,5	5,9	3,6	11,4	21,3
d_{10} (μm)	40	19	9	27	38	22	27
d_{50} (μm)	58	43	20	61	95	69	77
d_{90} (μm)	84	72	37	112	166	127	165
$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	0,76	1,23	1,40	1,39	1,35	1,52	1,79
d_{90}/d_{10}	2,1	3,8	4,1	4,1	4,4	5,8	6,1

Tableau 6 : Comparaison des distributions granulométriques par analyse d'images et granulométrie par laser

Les valeurs obtenues pour d_{10} , d_{50} et d_{90} sont très différentes selon la technique utilisée (souvent du simple au double, voire du simple au triple pour le d_{90}). Les raisons de ces différences observées sont multiples :

- analyse en nombre pour l'analyse d'images et analyse en volume pour la granulométrie laser (ce qui revient à minimiser l'influence des petites particules dans le cas de la mesure par granulométrie laser, c'est pourquoi le d_{10} est toujours inférieur lorsqu'il est calculé à partir d'une analyse en nombre et inversement pour le d_{90}),
- aucun amas comptabilisé par analyse d'images à la différence de la granulométrie par laser,
- approximation de particules sphériques pour la granulométrie laser et prise en compte du $d_{\text{Féret}}$ moyen pour la granulométrie par analyse d'images,
- échantillonnage de 100 à 150 particules pour l'analyse d'images et de plusieurs milliers pour la granulométrie laser.

Malgré ces différences, les deux mesures restent parfaitement exploitables.

Conclusion

Les propriétés morphologiques des particules qui composent chaque poudre ont maintenant été décrites. Néanmoins, pour compléter l'analyse morphologique, il reste à déterminer la masse volumique absolue et la surface spécifique des poudres.

2.2.2 Masse volumique absolue et porosité intraparticulaire

La mesure de la masse volumique absolue des particules de poudre (différente de celle dite apparente) va permettre d'estimer par la suite la fraction volumique de particules dans les lits de poudre (ou encore porosité du lit de poudre) et d'estimer la fraction volumique de pores fermés des particules appelée porosité intraparticulaire ou interne. Ces différentes porosités ont un impact sur l'obtention d'une matière consolidée exempte de porosité ou plus généralement exempte de défauts.

Cette masse volumique absolue a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micrometrics AccuPyc 1330 (à déplacement de gaz). Cette mesure est basée sur la loi des gaz parfaits :

$$PV=nRT$$

Avec : P la pression du gaz parfait en Pascal,

V son volume en m³,

n la quantité de gaz présent dans le volume V en mole,

R la constante des gaz parfaits (8,3144621 J.mol⁻¹.K⁻¹) et

T la température du gaz en K

Cette mesure permet en réalité de mesurer le volume d'un échantillon V_p hormis la porosité fermée. Dans un premier temps, les particules de poudre sont séchées pendant 48 h (50 °C – 0 % humidité) afin d'éliminer un maximum d'eau. Dix purges à l'hélium sont ensuite réalisées afin de nettoyer l'échantillon et de supprimer l'air et l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon. Le principe de la mesure est d'injecter de l'hélium pressurisé à 2,0 bars dans une enceinte de référence de volume V_1 connu, puis de détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure de volume V_0 connu contenant l'échantillon de poudre de masse M_p connue, mais de volume V_p inconnu. Ce volume de l'échantillon V_p est déterminé en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte après que l'équilibre est atteint. L'application de la loi des gaz parfaits permet alors d'établir la relation suivante :

$$P_1V_1 = P_2V_1 + P_2(V_0 - V_p)$$
$$\text{et donc : } V_p = V_0 - V_1[(P_1/P_2) - 1]$$

Avec : V_p (cm³) volume inconnu de l'échantillon de poudre

V_0 (cm³) volume connu de l'enceinte de mesure où se trouve la poudre

V_1 (cm³) volume connu de l'enceinte de référence

P_1 (bars) pression connue du gaz dans l'enceinte de référence (= 2 bars)

P_2 (bars) pression mesurée du gaz après détente dans l'enceinte de mesure

La masse volumique absolue de l'échantillon est définie par la relation suivante : $\rho_p = M_p/V_p$ où M_p est la masse connue en grammes de poudre. Pour chaque poudre, dix mesures sont effectuées afin d'évaluer la répétabilité de la mesure. Après calibration de l'appareil, nous pouvons estimer l'incertitude de la mesure du volume de l'échantillon de poudre à 0,5 % (l'incertitude sur la mesure de sa masse étant négligeable et négligée), Tableau 7 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A
Nombre de mesures valides	6	6	6	9	6	6
Masse de poudre (g)	1,6481	1,7268	0,6049	0,9317	1,6880	1,1980
Volume de poudre (cm ³)	1,5686	1,5510	0,4549	0,7023	1,3029	0,9128
Masse volumique absolue (g.cm ⁻³)	1,051	1,113	1,330	1,327	1,296	1,312
Déviat ion standard (g.cm ⁻³)	0,0007	0,0011	0,0011	0,0010	0,0006	0,0004

Tableau 7 : Masse volumique absolue des différents composés

À partir des masses volumiques absolues des particules de poudre, il est théoriquement possible de remonter à leur porosité fermée (si elle existe). Signalons qu'il n'a pas été possible de détecter cette porosité par des techniques comme l'observation au MEB d'échantillons polis de particules de poudre (technique fréquemment utilisée pour les poudres métalliques). Le problème majeur de cette technique a principalement été la préparation des échantillons.

Pour en déduire la porosité fermée, il est nécessaire de connaître la masse volumique sans porosité des particules de poudre soit encore leur densité théorique. Cette masse volumique théorique est hypothétique, il faut donc la calculer. Nous pouvons faire l'hypothèse que les particules de poudre ne sont composées que de leur fraction de phase cristalline et de leur fraction de phase amorphe. Connaissant la fraction massique de chaque phase, mesurée par *DSC*, il est alors possible par une loi des mélanges de calculer la masse volumique théorique des particules de poudre parfaitement denses (sans porosité fermée) :

$$\rho_{th} = (\rho_a \rho_c) / [\chi_c \rho_a + (1 - \chi_c) \rho_c]$$

avec : ρ_{th} (g.cm⁻³) la masse volumique théorique (calculée)

ρ_a (g.cm⁻³) la masse volumique de la phase amorphe (bibliographie [2.1](#))

ρ_c (g.cm⁻³) la masse volumique de la phase cristalline (bibliographie [2.1](#))

χ_c la fraction massique de la phase cristalline ([2.5](#))

Dans le cas du PA12, nous pouvons faire comme première approximation que seule la forme γ est présente et de densité 1,106. Et dans le cas du *PEEK*, nous pouvons faire comme première approximation qu'une seule forme orthorhombique de densité 1,378 est présente. Les résultats sont les suivants, Tableau 8 :

Poudre	PA12	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C
Masse volumique absolue (pycnométrie) (g.cm ⁻³)	1,051	1,330	1,327	1,296
Déviat ion standard (pycnométrie) (g.cm ⁻³)	0,0007	0,0011	0,0010	0,0006
Fraction massique de phase cristalline (%)	49	32	29	33
Masse volumique théorique (g.cm ⁻³)	1,044	1,298	1,295	1,299

Tableau 8 : Masse volumique absolue et masse volumique théorique de quelques poudres étudiées

Nous pouvons constater à partir du tableau 8 que pour 3 poudres sur les 4 analysées, la masse volumique théorique est inférieure à la masse volumique absolue mesurée par pycnométrie. Or, si de la porosité interne (ou fermée) était présente dans les particules de poudre, la masse volumique théorique devrait être supérieure à la masse volumique absolue. Cet écart s'explique par les erreurs et les incertitudes des mesures et des calculs. En effet, la mesure

de l'enthalpie de fusion peut varier de plusieurs pourcents entre deux mesures. Cette variabilité vient s'ajouter à l'incertitude sur les différentes densités des phases cristallines qui elle aussi atteint quelques pourcents.

Cette technique n'a pas été appliquée pour les poudres de *PEKK* et de *PPA*. En effet, il serait nécessaire de passer par une identification et une quantification des phases cristallines présentes dans le *PEKK* (forme 1 et/ou forme 2). Il serait aussi nécessaire de calculer ou de disposer de la densité de ces deux formes cristallines. Ce qui n'a pas été entrepris compte tenu des résultats sur les poudres de *PA12* et de *PEEK*.

En conclusion, en raison des variabilités et des incertitudes de mesure de la cristallinité par *DSC* et des approximations faites sur l'identification des phases cristallines et de leur densité, il n'est pas possible d'estimer avec suffisamment de précision la porosité fermée des particules des poudres par cette technique.

Afin de pousser plus loin l'analyse de ces porosités, des microtomographies X ont été effectuées par Defauchy Denis sur les poudres de *PEEK_C* et de *PEKK_B* [56]. La microtomographie X permet d'obtenir une image en trois dimensions (reconstruite à partir d'images en deux dimensions) et en volume d'échantillons de matière, Figure 20 :

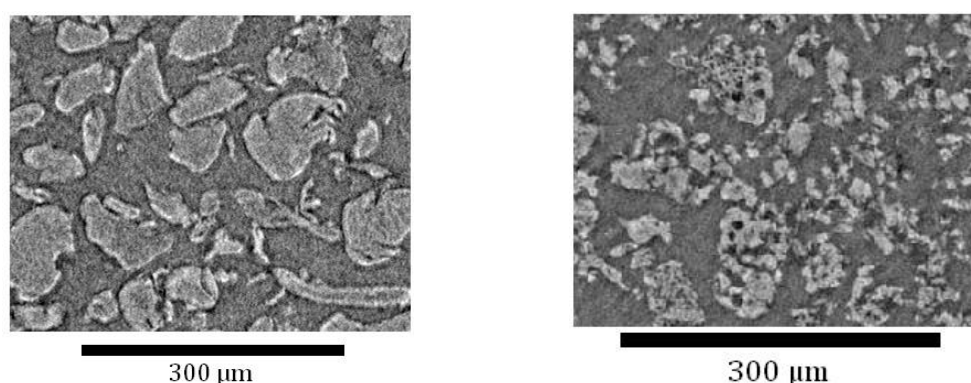


Figure 20 : Clichés obtenus par microtomographie X des poudres de *PEEK_C* (à gauche) et *PEKK_B* (à droite)

Il n'est pas possible d'observer sur ces clichés des pores intraparticulaires dans les particules de *PEEK_C*. Néanmoins, la définition du cliché est faible et un nombre réduit de particules est observé. A l'inverse, des pores sont parfaitement observables dans les particules de *PEKK_B* (Figure 20 ci-dessus). L'observation de ces pores confirme qu'il est possible par microtomographie X de détecter la présence de porosité intraparticulaire ouverte ou fermée.

Nous n'avons pas poursuivi plus loin l'analyse de cette porosité intraparticulaire car l'observation d'un nombre suffisant de particules associée à la précision géométrique nécessaire pour pouvoir évaluer la porosité interne serait trop coûteuse.

2.2.3 Surface spécifique et diamètre moyen BET

La surface spécifique des particules d'une poudre (c'est-à-dire la surface totale ramenée à la masse de poudre en m^2/g) selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (développée en 1938) est une donnée représentative de la surface d'interaction des particules avec le milieu extérieur

(gaz environnant notamment). La surface spécifique a été déterminée par l'adsorption de gaz (azote) par l'échantillon selon la théorie BET, basée sur la relation suivante :

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) \right]} = \frac{1}{C V_m} + \frac{(C - 1) P}{C V_m P_0}$$

Avec : V (m^3/g) volume total de gaz adsorbé à la pression partielle P (dans les conditions standard en pression et en température, CSTP) par unité de masse d'échantillon de poudre

V_m (m^3/g) volume de gaz adsorbé sous la forme d'une monocouche par unité de masse d'échantillon de poudre

P_0 (Pa) pression saturante du gaz à la température d'adsorption en fonction de la nature du gaz et de la température

C constante relative à l'énergie ou l'enthalpie d'adsorption

L'équation précédente peut être réécrite sous la forme suivante : $1/V[(P_0/P)-1] = B+A(P/P_0)$ où $V_m = (A+B)^{-1}$ et $C = B^{-1}(A+B)$ avec A la pente et B l'ordonnée à l'origine de la droite définie par le tracé de $1/V[(P_0/P)-1]$ en fonction de P/P_0 . En pratique P/P_0 varie de 0,05 à 0,3. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'accéder à V_m . La surface spécifique S_{BET} (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) de la poudre est alors calculée par :

$$S_{\text{BET}} = N_m N_A E = N_m N_A E / \tilde{V}$$

Avec : E (nm^2) aire d'encombrement d'une molécule d'azote. On prend généralement à 77 K (la température opératoire, c'est-à-dire -196°C) $E = 0,162 \text{ nm}^2$,

N_A (mol^{-1}) nombre d'Avogadro ($N_A = 6,0221367.10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et

N_m (mol/g) nombre de moles d'azote adsorbées par la poudre sous la forme d'une monocouche par unité de masse d'échantillon, calculé à partir de V_m .

\tilde{V} (m^3/mol) volume molaire de l'azote dans les conditions opératoires

On obtient alors les résultats suivants, Tableau 9 :

Poudre	Masse échantillon, M_E (g)	Masse volumique ρ_P (g.cm^{-3})	Surface spécifique S_{BET} (m^2/g)	Valeur de C	Diamètre moyen des particules d_{BET} (μm)
PEEK_A	0,2728	1,330	14,22	73,17	0,32
PEEK_B	0,2306	1,327	3,98	239,47	1,14
PEKK_A	0,2455	1,312	2,86	58,06	1,60
PEEK_C	0,1795	1,296	22,15	187,81	0,21
PPA	0,2381	1,113	1,74	10,02	3,10
PA12	-	1,051	-	-	-

Tableau 9 : Récapitulatif des données BET (S_{BET} et d_{BET}) de quelques poudres étudiées

Le diamètre moyen des particules, d_{BET} , est calculé en considérant que la poudre est monodisperse, composée de particules sphériques et ayant une surface lisse. Le diamètre moyen est ensuite calculé selon la formule suivante :

$$d_{\text{BET}} (\mu\text{m}) = 6 / (\rho_p \cdot S_{\text{BET}})$$

Avec : ρ_p en g.cm^{-3} et
 S_{BET} en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

Les diamètres des particules mesurés par cette technique apparaissent bien plus faibles que lorsqu'ils sont mesurés à l'aide de l'analyse d'images MEB ou de la granulométrie par laser (2.2.1). Plus une particule sphérique possède un petit diamètre, plus sa surface spécifique est grande. Cette différence provient de l'hypothèse de particules sphériques monodispersées dans le cas de la mesure BET. En effet, les particules n'ont pas une surface sphérique mais plutôt accidentée.

2.2.4 Énergie de surface

Les lits de particules de poudre sont composés de particules solides de PEEK, PEKK, PPA ou encore de PA12 et d'une phase gazeuse. Une énergie de surface existe donc entre les milieux solides et le gaz environnant. Cette énergie de surface γ_{sg} (σ_{sg} en anglais) ou encore tension superficielle influence la granulation (ou floculation) ou à l'inverse la dispersion du milieu granulaire. C'est pourquoi, il est intéressant d'une part de la quantifier et d'autre part de la modifier pour améliorer les propriétés de coulabilité des poudres.

Il existe de nombreuses techniques de mesure de cette énergie de surface pour des solides massifs comme l'angle de contact. Ces méthodes ne sont toutefois pas exploitables pour déterminer l'énergie de surface γ_{sg} de matériaux pulvérulents comme les particules solides de poudres. C'est pourquoi différentes techniques ont été développées comme l'adsorption de vapeur. À ces différentes techniques, sont associés différents modèles mathématiques pouvant être utilisés pour le calcul de l'énergie de surface d'une particule de poudre tels que les modèles de Wu [39], de Fowkes [40] ou de Good-van Oss Good [41]. Nous n'avons pas entrepris, dans le cadre de cette thèse, de mesurer les énergies de surface des différentes poudres mises à notre disposition.

Nous retiendrons cependant qu'il existe des moyens de modifier cette énergie de surface γ_{sg} , notamment par la dispersion de nanoparticules à la surface des particules de poudre (appelé enrobage discret) ou par broyage mécanique ou encore par fonctionnalisation chimique. Les éléments chimiques utilisés pour diminuer l'énergie de surface et ainsi faciliter l'écoulement du milieu particulaire peuvent être des nanoparticules de carbone, de silice (SiO_2) ou encore d'oxyde de titane (TiO_2). La présence ou non, de ces nanoparticules est résumée dans le tableau 3, en 2.2.1.

2.2.5 Conclusion

Les analyses morphologiques nous permettent d'identifier les poudres qu'il sera nécessaire de tamiser pour obtenir les épaisseurs de couches que l'on veut déposer et donc la précision géométrique des pièces que l'on veut obtenir. La circularité comme le rapport d'élancement permettent *a priori* d'appréhender la capacité des poudres à s'écouler et à se densifier. L'analyse granulométrique permet aussi de prévoir d'éventuels problèmes de dégradation dus à la

dispersion en taille des poudres (les particules les plus petites pouvant se vaporiser lors du passage du faisceau laser).

La microscopie électronique à balayage a permis de détecter les enrobages des particules de poudre améliorant leur coulabilité mais pouvant conduire à un échauffement localisé et à une dégradation des polymères, Tableau 10 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_ A	PEEK_ B	PEEK_ C	PEKK_ A	PEKK_ B
Enrobage (C, SiO ₂ , TiO ₂ ...)	Oui	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui
Circularité moyenne	0,79	0,72	0,65	0,58	0,64	0,53	0,62
d ₅₀ (μm) (granulométrie laser)	58	43	20	61	95	69	77
d ₉₀ /d ₁₀ (granulométrie laser)	2,1	3,8	4,1	4,1	4,4	5,8	6,1
Masse volumique absolue (g.cm ⁻³)	1,051	1,113	1,330	1,327	1,296	1,312	-
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	-	1,74	14,2	3,98	22,15	2,86	-
Porosité interne (tomographie X)	-	-	-	-	non	-	oui

Tableau 10 : Bilan des propriétés morphologiques des poudres

Les analyses effectuées (pycnomètre à hélium notamment) montrent qu'il est difficile de savoir si les particules contiennent ou non de la porosité intraparticulaire par des mesures indirectes du fait, notamment, de la précision de la mesure de la fraction de phase cristalline dans le polymère. L'observation directe de pores reste néanmoins possible par microtomographie X.

Les données collectées serviront par la suite à expliquer les comportements plus macroscopiques des poudres de l'étude : coulabilité, comportement lors de la fusion par laser, reprise d'eau, etc.

2.3 Absorption d'eau par les poudres

Il a été montré au chapitre précédent que l'eau est un agent participant à la dégradation chimique et physique des polymères. Il est donc important de quantifier sa présence à l'intérieur des poudres avant leur mise en œuvre. Pour cela, le comportement hydrophile d'un matériau polymère peut être quantifié d'après la teneur en eau qu'il peut atteindre à l'équilibre dans un milieu isotherme et à taux hygrométrique constant proche de 100 % HR (hygrométrie relative). Afin de mesurer l'eau présente dans les poudres, nous les avons donc complètement séchées à l'étuve (50 °C et HR = 0 %) jusqu'à ce que la masse de la poudre soit stabilisée (voir Figure 21).

Elles ont ensuite été placées dans une étuve à 40 °C et HR = 70 %, tout en mesurant la prise de masse de la poudre, le conditionnement se faisant dans un bécher de 100 ml en verre Pyrex® contenant environ 40 g de poudre (surface supérieure de 20 cm² et hauteur de poudre d'environ 6 cm), un blanc est réalisé avec un bécher vide.

2.3.1 Séchage des poudres

Nous obtenons ainsi pour le séchage des poudres (rappelons que 1000 ppm = $10^3 \cdot 10^{-6} = 0,1$ % en poids ou en masse) à 50 °C (cette température a été choisie pour limiter la dégradation des poudres), Figure 21 :

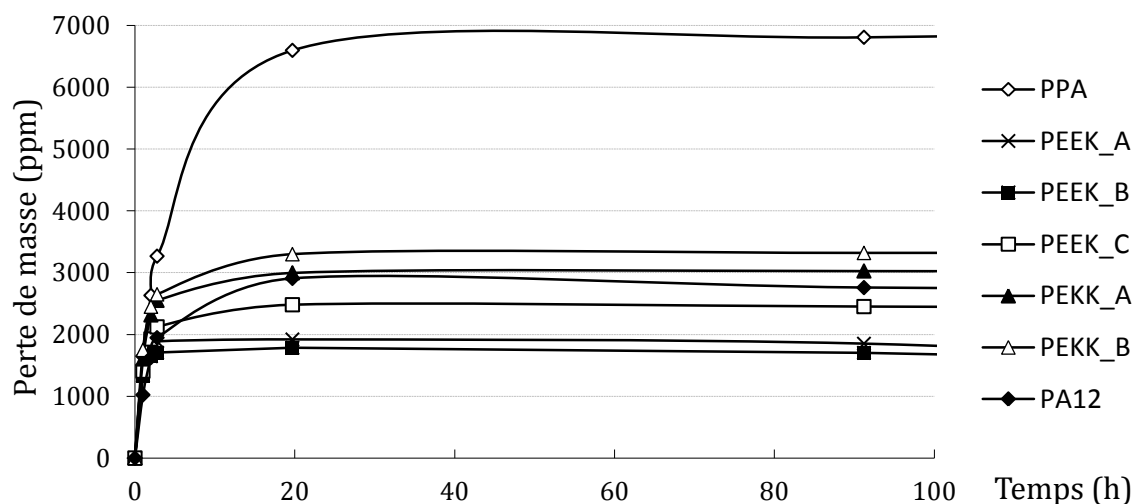


Figure 21 : Courbes des pertes de masse au séchage des poudres à 50 °C et à un taux d'humidité de 0 % en fonction du temps

Nous pouvons observer que la cinétique de séchage est de l'ordre de 24 h à 50 °C pour le PPA et quatre fois plus rapide pour les autres poudres.

On peut se poser la question de la pertinence de ces mesures. Nous savons que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de l'ordre de L^2/D avec L la longueur caractéristique de l'échantillon et D le coefficient de diffusion de l'eau dans les polymères (compris entre 10^{-11} et 10^{-14} m².s⁻¹ [42]). Si nous faisons le calcul pour des poudres ayant des particules de 50 µm de diamètre (et en considérant en première approximation que la longueur caractéristique est

équivalente au diamètre moyen d'une particule), le temps pour atteindre l'équilibre serait compris entre 4 minutes et 3 jours, ce qui est compatible avec nos résultats. Nous pouvons maintenant mesurer le temps de saturation et le taux d'eau absorbée par les poudres parfaitement sèches.

2.3.2 Saturation en eau des poudres

Les poudres sont placées dans une étuve à 40 °C avec un taux d'humidité de 70 %, la masse des poudres est ensuite mesurée régulièrement, Figure 22 :

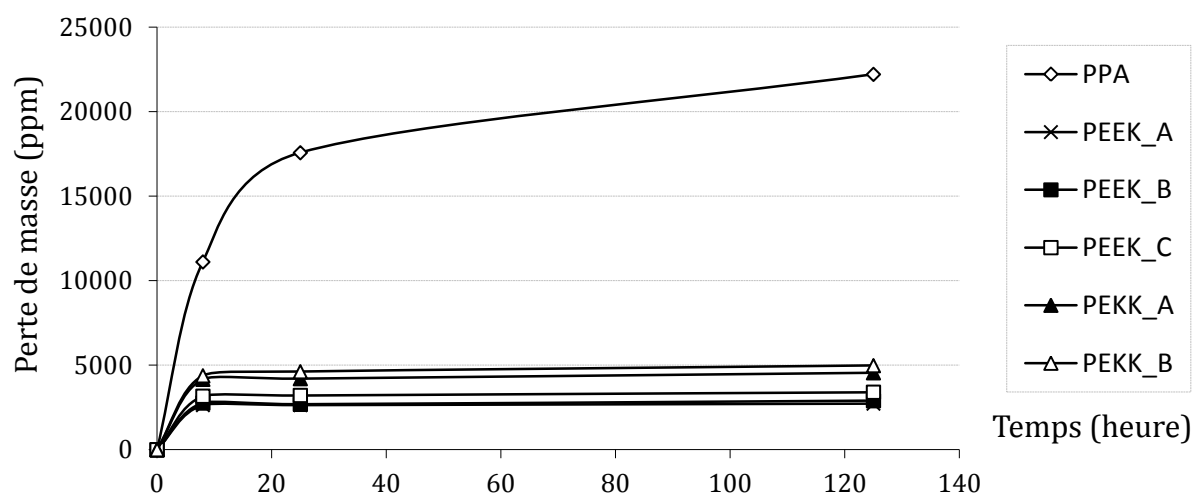


Figure 22 : Courbes du gain de masse des poudres placées à l'étuve (40 °C, HR = 70 %) en fonction du temps

Nous pouvons remarquer que les trois poudres composées de *PEEK* sont celles qui absorbent le plus rapidement et le moins d'eau : elles atteignent l'équilibre en moins de 10 h. La quantité d'eau moyenne absorbée par les poudres de *PEEK* est de 2800 ppm. Il est à noter que de nombreuses études ont montrées que le *PEEK* est insensible au vieillissement humide [43].

Les deux poudres de *PEKK* reprennent quant à elles une quantité d'eau moyenne de 4400 ppm avec une cinétique comparable aux poudres de *PEEK*. Malgré cette faible quantité d'eau, les *PEKK* y sont sensibles lors de leur fusion, il est donc nécessaire de sécher les poudres avant leur utilisation en machine.

En ce qui concerne le PPA, la reprise d'eau est bien plus importante et atteint 20000 ppm au bout de 70 heures et continue d'augmenter. Cette reprise d'eau importante peut s'expliquer du fait que les polyphthalamides font partie de la famille des polyamides et sont hygroscopiques à l'état solide. De plus, malgré leur bonne tenue en température, les polyphthalamides peuvent être sensibles à l'hydrolyse à l'état fondu. Il est donc impératif qu'ils ne contiennent plus d'eau lors de leur mise en œuvre en machine.

2.3.3 Conclusion

Ces mesures nous permettent de définir des temps de séchage pour chaque poudre avant leur mise en forme, Tableau 10 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
Taux d'humidité à la réception (ppm)	2800	6900	1400	1500	2400	3000	3300
Saturation à 40 °C et 70 % HR	-	>13000	1950	1950	2700	3550	1450
Temps de séchage à 50 °C (h)	-	>120	20	20	20	20	20

Tableau 10 : Reprise en eau des poudres thermoplastiques de l'étude

Cette eau présente dans les poudres peut diminuer leur coulabilité. C'est pourquoi il a été décidé de systématiquement faire les mesures de coulabilité à partir de poudres sèches.

Dans le cas du PA12, utilisé industriellement en fabrication additive, aucun séchage n'est réalisé avant utilisation. Ce qui permet une utilisation plus facile et ne nécessite pas de se munir d'étuves.

2.4 Aptitude à l'écoulement des poudres

Nous avons spécifié, dans le chapitre précédent, que la condition nécessaire pour utiliser des poudres dans le cadre du *SLS* est de pouvoir former des couches de compacité et d'épaisseur homogène d'environ 80 à 200 μm . Ces couches doivent être portées à la température de la surface du bac de fabrication, proche de la limite de fusion du polymère, et en l'absence d'un trop grand gradient thermique.

Nous n'avons pas pu disposer d'une machine *SLS* afin de vérifier la coulabilité des poudres de l'étude. C'est pourquoi des mesures de l'aptitude à l'écoulement des poudres hors machine ont tout d'abord été entreprises. Ces mesures peuvent se classer en trois catégories : les mesures angulaires, les mesures de tassement et les mesures d'écoulement à travers un orifice calibré. Seules les mesures angulaires et de tassement ont été choisies car elles se rapprochent le plus des conditions d'étalement en machine. Elles ont cependant été uniquement effectuées à température ambiante.

Dans un second temps, nous avons pu collecter les résultats des différents étalements en machine à différentes températures et avons interprété ces résultats à la lumière des mesures précédentes.

2.4.1 Mesures angulaires

Les mesures angulaires ont été historiquement les premières mesures de la "cohésion et du frottement" à l'intérieur d'un milieu particulaire, effectuées par Charles de Coulomb. En effet, il est le premier à avoir étudié l'angle de talus de terre et de sable dans son *"Essai sur une application des règles de maximis et minimis à quelques problèmes de statique, relatifs à l'architecture, avec 2 planches"* imprimé en 1776 [44]. Il a ainsi démontré que « lors de la formation d'un tas de sable, l'angle que forme le tas avec l'horizontale atteint un maximum A puis s'écoule jusqu'à un minimum A' et plus les forces cohésives du milieu sont importantes plus ces angles sont importants. », Figure 23 :

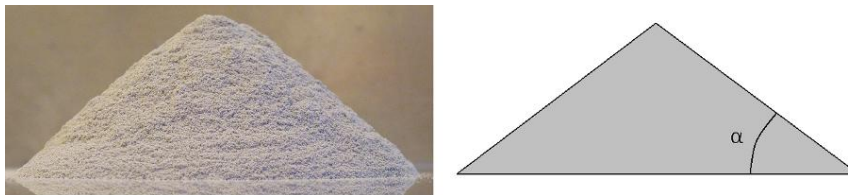


Figure 23 : Photographie du talus formé par le PEEK_C

De nombreuses méthodes ont depuis été développées pour mesurer l'angle limite de rupture et l'angle de repos d'un empilement formé par un milieu particulaire et notamment l'angle de repos après versement, l'angle de glissement ou l'angle de rotation (dynamique ou statique) [45], Figure 24 :

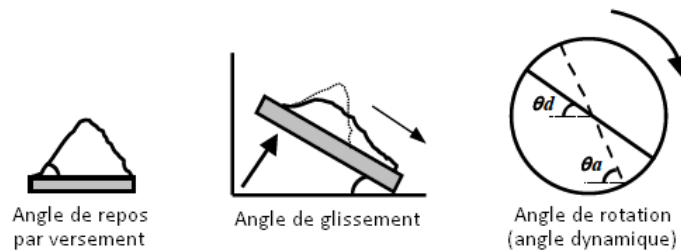


Figure 24 : Schéma de différentes méthodes de mesure de l'angle de rupture d'un milieu particulaire d'après [45]

Ces mesures sont généralement critiquées pour leur faible reproductibilité ou l'impossibilité de disposer de relations entre les angles mesurés d'une technique à une autre. Un soin particulier sera donc porté à la précision des mesures effectuées.

Angle de talus

La première méthode choisie pour comparer la coulabilité des poudres a été l'angle de repos de versement ou angle de talus d'éboulement car la méthode est très simple, rapide et a fait l'objet d'une norme [46]. Le tas de poudre est formé en versant de la poudre sèche à travers un tamis et un entonnoir à une distance donnée d'une plaque en aluminium (environ 8 cm). Le tas de poudre se forme puis s'effondre successivement au fur et à mesure du versement. Un appareil photographique est placé à l'horizontale de la base du tas de poudre et un cliché est acquis (Figure 23). L'image est ensuite analysée à l'aide du logiciel ImageJ© afin de pouvoir mesurer l'angle formé entre l'horizontale et le tas de poudre. L'opération est effectuée une vingtaine de fois afin de pouvoir mesurer 10 angles minimum et 10 angles maximum pour chaque type de poudre. Les résultats sont les suivants, Tableau 11 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
Angle minimum (°)	24	49	46	31	31	29	29
Angle maximum (°)	32	74	61	51	45	34	45

Tableau 11 : Angles de talus minimum et maximum des différentes poudres étudiées

L'écart-type relatif de ces mesures atteint 10 % pour cette méthode.

Angle de rotation

La deuxième méthode est l'angle de rotation qui permet une mesure dynamique de l'angle maximal θ_a (avant rupture de la cohésion du milieu particulaire) et minimal θ_d (après rupture). La mesure de l'angle de rotation est théoriquement plus répétable que les méthodes précédentes car pour effectuer la mesure il suffit de tourner le tambour, contrairement aux autres méthodes nécessitant la formation d'un tas de poudre impliquant une plus grande variabilité dans la manipulation, Figure 25 :



Figure 25 : Mesure des angles de rupture et de repos à l'aide d'un tambour tournant

L'angle de rotation dynamique est surtout la méthode qui se rapproche le plus de l'action mécanique effectuée lors de la mise en couches du lit de poudre dans la machine de fabrication laser. Lors de la mise en couches, un rouleau vient pousser un tas de poudre qui se forme et s'effondre successivement pour venir former une couche sous celui-ci, Figure 26 :

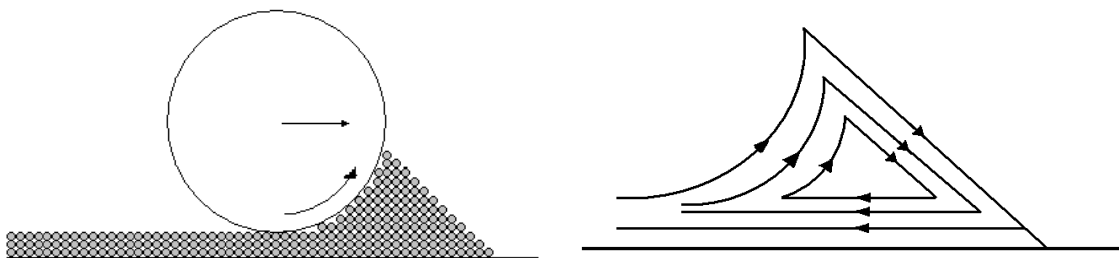


Figure 26 : Schéma de la formation d'un lit de poudre dans la machine de fabrication laser

L'appareil de mesure pour déterminer ces angles est constitué d'un tambour cylindrique en PVC pour contenir la poudre et d'un appareil photographique situé dans l'axe du tambour. Un fil à plomb permet de régler l'horizontalité du tambour et sert de référence pour la mesure des angles. Les premiers angles de rupture et de repos ne sont pas pris en compte car ils dépendent de l'état initial après versement de la poudre dans le tambour. Les résultats sont les suivants, Tableau 12 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
Angle de repos après avalanche (θ_a en °)	20	38	42	28	28	27	29
Angle de rupture ou d'avalanche (θ_d en °)	33	65	68	51	43	41	45

Tableau 12 : Classement des poudres selon leurs angles de repos et de rupture

L'écart-type relatif de ces mesures atteint 10 % pour cette méthode, soit le même que l'angle de talus minimum et maximum.

Conclusion

Bien que Lubert Mylène ait montré que les valeurs des angles limites selon les différentes méthodes sont difficilement comparables [47], les mesures d'angle de talus et d'angle de tambour sont en accord à l'incertitude de mesure près, soit 10 %. Nous pouvons donc effectuer un premier classement de l'aptitude à l'écoulement des poudres que nous confronterons avec les mesures de l'aptitude au tassement et de la coulabilité en machine de ces mêmes poudres. Pour cela, il est nécessaire de considérer les incertitudes et les variabilités des mesures. C'est

pourquoi les noms des poudres de la même couleur présentent la même aptitude à l'écoulement, à l'incertitude de mesure près, Tableau 13 :

Coulabilité	Bonne ←						Mauvaise
Angle 'minimum' (versement)	PA12	PEKK_A	PEKK_B	PEEK_C	PEEK_B	PEEK_A	PPA
Angle 'maximum' (versement)	PA12	PEKK_A	PEKK_B	PEEK_C	PEEK_B	PEEK_A	PPA
Angle de repos (tambour)	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEEK_B	PEKK_B	PPA	PEEK_A
Angle de rupture (tambour)	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEKK_B	PEEK_B	PPA	PEEK_A

Tableau 13 : Classement des poudres selon leurs angles de repos et de rupture

Nous pouvons constater que les mesures d'angles de versement et de rotation permettent de distinguer trois comportements distincts que l'on qualifierait de bon écoulement, écoulement moyen et mauvais écoulement. La poudre de PA12 se distingue très nettement des six autres poudres quant à ses qualités de coulabilité, tout comme les poudres enrobées (*PEEK_C*, *PEKK_A* et *PEKK_B*) qui présentent les angles de repos et d'avalanche les plus faibles et donc la meilleure coulabilité. Ces mesures sont complétées par des mesures de l'aptitude au tassement des poudres.

2.4.2 Aptitude au tassement

La capacité d'un milieu granulaire à diminuer son volume, et donc à augmenter sa densité ou compacité, est directement liée à la manière dont les particules peuvent s'agencer entre elles. La résistance mécanique que présente le milieu à cet arrangement est directement liée aux forces interparticulaires. Plus ces forces sont élevées, plus elles s'opposent au réarrangement et plus il faudra fournir de l'énergie au système. Il est possible de qualifier ces forces de cohésion inter-particulaire par une mesure de la capacité du milieu granulaire à se densifier à l'aide d'un appareil de tassement [48]. La mesure consiste à remplir une éprouvette graduée de 100 mL de poudre ($V_{\text{versée}}$), puis à peser la masse de poudre correspondante M_p . Le rapport entre ces deux valeurs $M_p/V_{\text{versée}}$ permet d'en déduire la masse volumique apparente versée de la poudre. Après l'avoir rapportée à son tour à la masse volumique absolue de la poudre, on est en mesure de calculer sa densité relative versée au moyen de :

$$D_{\text{versée}} = M_p / (V_{\text{versée}} \cdot \rho_p)$$

Avec : $D_{\text{versée}}$ la densité relative versée de la poudre (≤ 1)

ρ_p la masse volumique absolue de la poudre

$V_{\text{versée}}$ le volume occupé par la poudre versée (100 mL)

M_p la masse de poudre

La densité relative versée correspond donc à la fraction du volume de matière supposée complètement dense comparée au volume occupé par la poudre versée. Nous faisons ensuite subir des chocs verticaux successifs à l'éprouvette graduée (environ 500 chocs) tout en mesurant le volume de poudre tassée ($V_{\text{ptassée}}$, c'est-à-dire la densification du milieu) jusqu'à atteindre une densification maximale. La masse volumique apparente tassée est obtenue en

rapportant la masse M_p au volume de poudre tassée, soit $\rho_{ptassée} = M_p/V_{pversée}$. Si maintenant on vient rapporter cette valeur à la masse volumique absolue, on obtient la densité relative tassée de la poudre : $D_{tassée} = \rho_{ptassée}/\rho_p$. Nous mesurons alors la densité apparente tassée, Figure 27 :

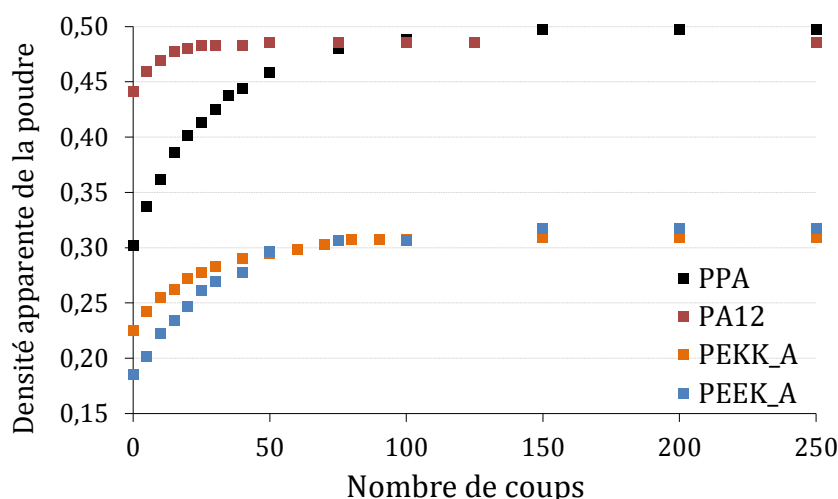


Figure 27 : Essais de tassement des poudres PA12, PPA, PEEK_A et PEKK_A

Les deux analyses qui ont ensuite été effectuées pour exploiter ces résultats sont celles proposées par Carr [49] (et Hausner [50]) ainsi que Kawakita et Lüdde [51].

Interprétation des résultats suivant l'analyse de Carr et d'Hausner

Afin de pouvoir tirer plus d'informations de ces mesures de densification par chocs successifs, nous pouvons calculer, à partir de la densité relative versée ($D_{versée}$) et de la densité relative tapée ($D_{tapée}$), l'indice de Carr (I_{Carr}) [49] ou l'indice d'Hausner ($I_{Hausner}$) [50] :

$$I_{Carr} = 100 \times (D_{tapée} - D_{versée}) / D_{tapée} = 100 \times (1 - 1/I_{Hausner})$$

$$I_{Hausner} = D_{tapée} / D_{versée}$$

Ces indices quantifient donc la capacité d'une poudre à se densifier et sont fonction des mêmes grandeurs : la densité apparente versée et la densité apparente tapée. L'indice de Carr est parfois appelé indice de coulabilité ou de compressibilité. Quant à l'indice d'Hausner, il rend compte de l'état de friction interparticulaire. Plus celui-ci est proche de 1, meilleure sera la coulabilité, Tableau 14 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
Densité relative versée (%)	44	31	19	26	24	22	22
Densité relative tapée (%)	49	51	32	40	34	31	33
Indice de Carr (%)	9,2	38	41	36	29	27	34
Indice d'Hausner	1,11	1,64	1,68	1,54	1,42	1,41	1,50

Tableau 14 : Indices de Carr et d'Hausner des différentes poudres étudiées

Avant de continuer l'interprétation des résultats, il est nécessaire de s'interroger sur la précision des différentes données mesurées et calculées. Les deux indices (de Carr et d'Hausner) sont calculés à partir des densités relatives versées et tapées et le maximum de variabilité provient de la mesure de la densité versée. En effet, l'écart-type sur cette mesure varie de 2 % à

5 % respectivement pour le PA12 et le *PEEK_A*. Cette dispersion est due au processus de versement de la poudre dans l'éprouvette graduée et l'on constate que plus la poudre s'écoule facilement plus le versement est reproductible, Figure 28 :

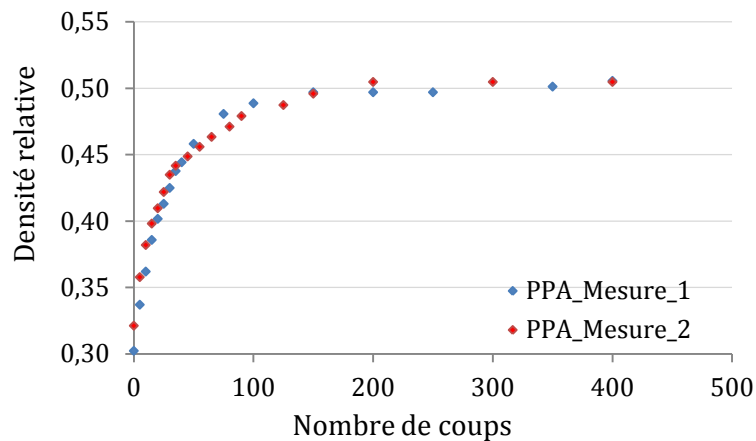


Figure 28 : Essais de tassement de la poudre de PPA

L'hypothèse que nous pouvons avancer est que l'énergie emmagasinée avant chaque avalanche est inférieure dans le cas d'une poudre s'écoulant bien par rapport à une poudre s'écoulant difficilement. Ce qui conduit à diminuer les variations d'entropie du système et conduit à des phénomènes plus continus et moins chaotiques. La mesure de la densité tapée est, quant à elle, plus répétable et constante suivant les différentes poudres, un écart-type de 2 % peut être affecté à ces mesures. Nous observons donc une incertitude totale sur la détermination de l'indice de Carr (ou l'indice d'Hausner) de 4 % pour le PA12 et jusqu'à 10 % pour le *PEEK_A* et le PPA.

Nous pouvons observer, encore une fois, que la poudre en PA12 se détache nettement des six autres poudres avec un indice de Carr de 9,2. Les poudres de PPA et de *PEEK_A* sont une nouvelle fois à la fin du classement. De manière quantitative, il est admis qu'un indice de Carr inférieur à 18 (correspondant à un indice d'Hausner de 1,22) témoigne d'une poudre ayant de bonnes propriétés de coulabilité [52].

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la forme sphérique des particules (circularité proche de 1) diminue le frottement interparticulaire et augmente la densité apparente des lits de poudre. Dans notre cas, il est difficile de tirer une telle conclusion compte tenu de la variabilité des circularités à l'intérieur des échantillons sélectionnés, Figure 29 :

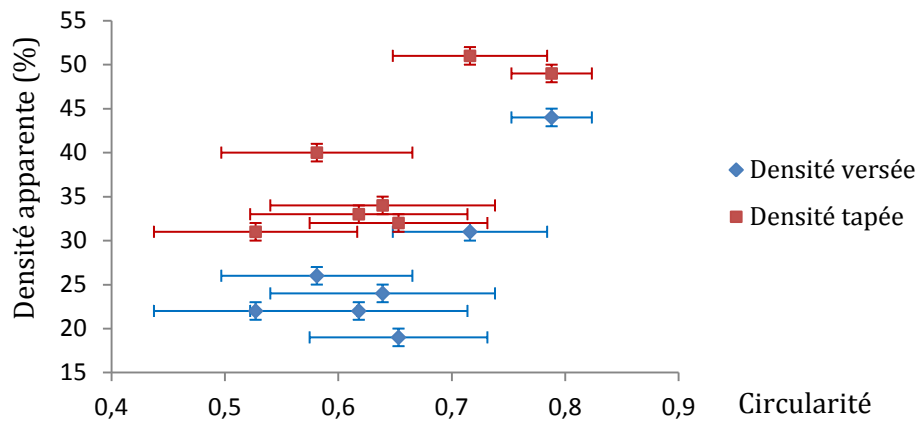


Figure 29 : Densité relative des poudres en fonction de la circularité de leurs particules (associées à leur variabilité et incertitude de mesure)

Néanmoins, une tendance globale à l'augmentation de la densité relative versée ou tapée apparaît en fonction de la circularité des particules. À l'opposé, aucune tendance n'est observable entre la variation des densités relatives versées ou tapées et le rapport d_{90}/d_{10} ou le *span*.

Interprétation suivant l'analyse proposée par Kawakita et Lüdde

L'indice de Carr, tout comme l'indice d'Hausner, ne prend en compte que la densité relative versée et la densité relative tapée, alors qu'il est aussi intéressant d'intégrer la vitesse de densification de la poudre. C'est pour cela que Kawakita et Lüdde [51], dans le cas de poudres soumises à un simple tassement par coups successifs, ont défini deux paramètres a et b :

$$N/C = (1/a) N + (1/ab)$$

avec : N le nombre de coups

C le degré de réduction du volume apparent de la poudre

a une première constante

b une seconde constante

Dans la formule originale de Kawakita, P (la pression de compaction) est remplacée par N (le nombre de chocs), C est alors donné par la relation suivante :

$$C = (V_0 - V_n)/V_0$$

avec : V_0 le volume apparent initial ($V_0 = V_{pversée}$)

V_n le volume apparent au coup numéro n

Il est possible de montrer que lorsque N tend vers l'infini, C tend vers l'indice de Carr. Kawakita et Lüdde ont ensuite montré que les valeurs a et b étaient des constantes liées à la cohésion, la morphologie, la compressibilité, la fluidité du milieu particulaire et l'élasticité des particules durant les coups successifs. La constante a est liée à la capacité du milieu à se densifier et à sa fluidité. $1/b$, quant à elle, est une constante représentant la résistance du milieu

liée aux forces cohésives des particules entre elles [53]. Nous pouvons tenter de faire une analyse analogue avec nos essais de tassement représentés à la Figure 30 :

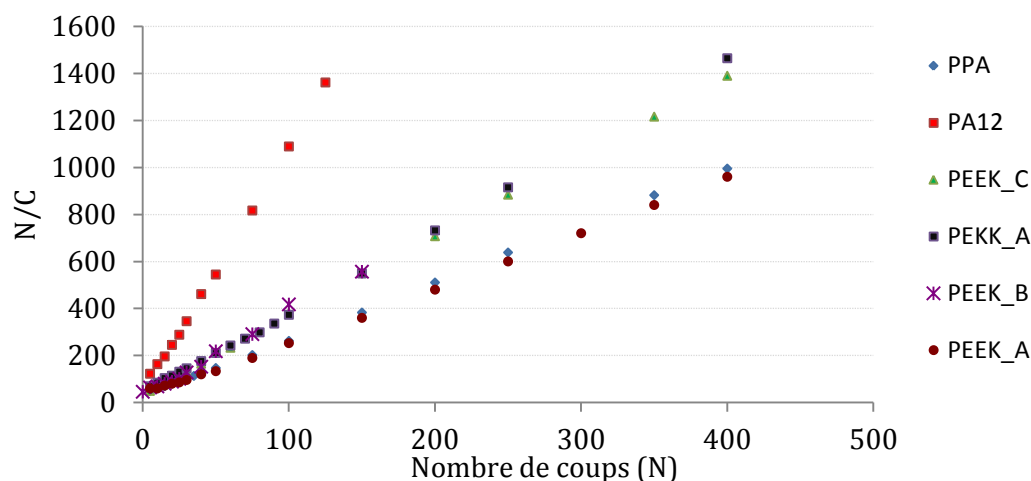


Figure 30 : Analyse de Kawakita appliquée aux essais de tassement

Nous pouvons constater qu'il existe bien une relation linéaire entre le ratio N/C et le nombre de coups N . Il nous faut maintenant calculer les constantes a et $1/b$, Tableau 15 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
Compressibilité, a (%)	9,4	40	43	38	29	28	36
Cohésion, $1/b$ (nombre de coups)	3	13	12	10	9	9	15

Tableau 15 : Constantes a et b suivant l'analyse de Kawakita et Lüdde

En ce qui concerne les incertitudes du calcul de a , elles sont équivalentes aux incertitudes de la mesure des indices de Carr. Signalons que la compressibilité (a) s'apparente très fortement à l'indice de Carr (I_c). Mais les incertitudes de mesures et de manipulations conduisent à une incertitude du calcul de b de 40 %, ce qui rend cette constante difficilement exploitable. Il est toutefois nécessaire de prendre en compte ces variabilités et ces incertitudes si l'on veut comparer les résultats des aptitudes au tassement des poudres.

Conclusion de l'analyse de l'aptitude au tassement des poudres

Avec le même principe d'analyse que les mesures de l'aptitude à l'écoulement, nous pouvons classer les poudres selon leur capacité à se densifier. Afin de considérer les incertitudes de mesure, les noms des poudres de la même couleur présentent la même aptitude à se densifier, Tableau 16 :

Aptitude au tassement	Bonne	←						Mauvaise
Indice de Carr	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEKK_B	PEEK_B	PPA	PEEK_A	
Indice d'Hausner	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEKK_B	PEEK_B	PPA	PEEK_A	
Compressibilité, a	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEKK_B	PEEK_B	PPA	PEEK_A	
Cohésion, $1/b$	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEEK_B	PEEK_A	PPA	PEKK_B	

Tableau 16 : classement des poudres selon leurs indices de Carr, leurs indices d'Hausner, leur compressibilité et leur cohésion

Nous pouvons conclure que les 3 premiers indices sont équivalents et conduisent au même classement de l'aptitude des poudres à se densifier. Cela n'est pas étonnant puisque nous venons de démontrer que ces trois paramètres sont liés les uns aux autres. Encore une fois, la poudre de PA12 se détache des six autres poudres. Mais, cette fois-ci, les six poudres en PPA, PEEK et PEKK se classent en trois groupes distincts et non pas en deux groupes comme montrés en Tableau 13. Avec, tout comme pour les mesures de coulabilité, les trois poudres n'ayant pas d'enrobage se classent en dernier (PPA, PEEK_A, PEEK_B).

En ce qui concerne la constante de cohésion, l'incertitude est telle que seuls deux groupes peuvent se distinguer. Le premier est composé du seul PA12 avec une constante de cohésion de 3 et le deuxième contient les six autres poudres de l'étude avec des constantes de cohésion entre 9 et 15.

Il reste maintenant à effectuer les essais de mise en forme des lits de poudre en machine avant et afin de conclure sur ces mesures.

2.4.3 Coulabilité des poudres en machine SLS

Les deux types de mesures précédents (coulabilité et tassement) ont été effectués dans le but de comprendre et d'évaluer le comportement de la poudre dans la machine de fabrication lors de son étalement. La machine qui a été utilisée lors de cette étude est une machine équipée d'un rouleau en acier qui étale la poudre du bac d'alimentation chauffé vers le bac de fabrication lui aussi chauffé, Figure 31 :



Figure 31 : Photographie d'une couche de PEEK_A déposée à l'ambiante (photographie Poly-Shape)

Nous pouvons voir sur la photographie ci-dessus le rouleau de dépose en acier et une couche de PEEK_A uniforme à la surface du bac de fabrication.

Déroulement des observations

Des essais d'étalement ont été faits dans les machines de SLS modifiées afin que la poudre en surface du bac de fabrication puisse atteindre 340 °C, c'est-à-dire juste en dessous de la température de fusion du PEEK. Afin d'étudier la coulabilité en machine, des vitesses du rouleau allant de 100 à 250 mm/s pour des épaisseurs de poudre déposée de 80 à 120 µm ont été sélectionnées. Il faut savoir que la vitesse de rotation du rouleau autour de son axe n'est pas un paramètre directement modifiable. Il est directement lié à la vitesse d'avance du rouleau et tourne dans le sens inverse de l'avance.

Les poudres sont étalées lorsqu'elles ne contiennent plus d'eau afin d'augmenter leur aptitude à l'écoulement et prévenir toute dégradation chimique lors de la fusion. De même, l'atmosphère est contrôlée afin de limiter la présence d'oxygène qui pourrait dégrader la poudre par thermo-oxydation. Après avoir choisi une vitesse d'avance du rouleau et une épaisseur de poudre à déposer, une première tentative de mise en couches a été faite à température ambiante, puis la température de consigne de la surface du bac de fabrication a été augmentée de façon incrémentale. L'uniformité de la couche a ensuite été évaluée visuellement. Par exemple, nous pouvons observer une couche de poudre non-uniforme sur la Figure 32 (à gauche). La deuxième photographie à droite est une couche de poudre uniforme de *PEKK_B* où l'on peut observer par transparence la limite du bac de fabrication (forme circulaire), Figure 32 :

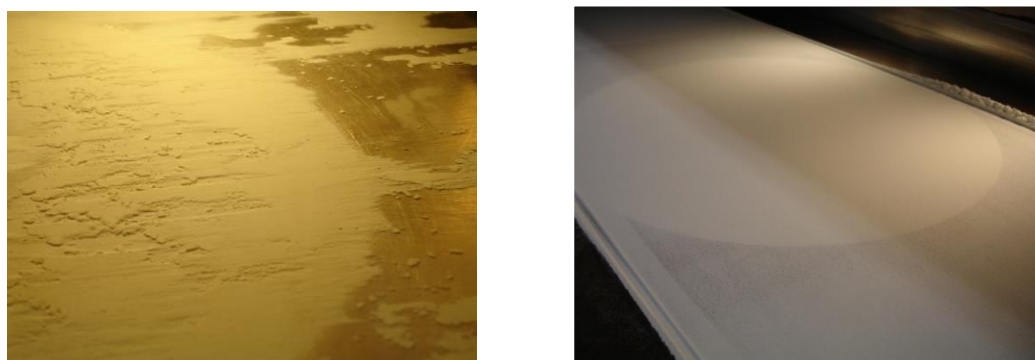


Figure 32 : Photographie d'une couche de *PEEK_A* déposée à 200°C et d'une couche de *PEKK_B* déposée à l'ambiante (photographie Poly-Shape)

Résultats des observations

Les observations peuvent être résumées dans un tableau indiquant s'il est possible d'étaler la poudre à la température ambiante et, le cas échéant, la température jusqu'à laquelle elle conserve ses propriétés d'écoulement (les données sur les propriétés thermiques sont déterminés à la suite de l'étude de la coulabilité des poudres [2.5](#)), Tableau 17 :

Poudre	PA12	PPA	<i>PEEK_A</i>	<i>PEEK_B</i>	<i>PEEK_C</i>	<i>PEKK_A</i>	<i>PEKK_B</i>
Étalement possible à l'ambiante	Oui	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Température maximale d'étalement (°C)	175	-	130	130	320	330	240
Température de fusion initiale T_{im} (°C)	156	241	304	290	300	302	225
Température de transition vitreuse T_g (°C)	53	125	145	148	150	152	154

Tableau 17 : Capacité d'écoulement des poudres dans la machine de fabrication directe

Il est possible d'identifier trois comportements différents parmi les sept poudres de l'étude. Le premier est le comportement du PPA dont la capacité de la poudre à s'écouler est suffisamment faible pour ne pas permettre la formation de couches de poudre uniformes dans la machine de fabrication.

Le deuxième comportement est celui du *PEEK_A* et du *PEEK_B* dont la formation de couches uniformes est possible pour des températures allant de l'ambiante jusqu'à leurs températures de

transition vitreuse moins environ 15 °C (soit 130 °C), c'est-à-dire le début de la plage de transition vitreuse.

Enfin le dernier comportement est celui des poudres présentant la meilleure coulabilité (PA12, *PEEK_C*, *PEKK_A* et *PEKK_B*) avec une possibilité d'étalement jusqu'à 20 °C au-dessus de la température initiale de fusion du polymère composant la poudre. Ces quatre poudres sont celles contenant de l'enrobage.

Un dernier phénomène est observé lors de l'étalement de la poudre de *PEKK_B*. Lorsque celle-ci est portée à 240 °C, il arrive que des zones de la couche en cours d'étalement soient arrachées par le rouleau, Figure 33 :



Figure 33 : Photographie d'une couche de poudre de *PEKK_B* présentant des arrachements de matière (photographie Poly-Shape)

Ce phénomène peut s'expliquer par une coulabilité insuffisante et donc un effort tangent à la surface de la poudre trop important lors du passage sous le rouleau. Néanmoins, ce phénomène n'apparaît que durant la fin de l'étalement. L'une des explications envisagées est que lors de l'étalement, il se produit une ségrégation dans le volume de poudre situé à l'avant du rouleau. Les plus grosses particules se retrouvent à la fin de l'étalement, augmentant ainsi l'effort tangent à la surface de la poudre et conduisant à son arrachement.

Interprétation des résultats

Comment expliquer ces trois comportements ?

Le premier comportement, celui du PPA, peut s'expliquer par le fait que la poudre présente une mauvaise coulabilité à l'ambiante lors des différents essais de caractérisation. Cette coulabilité n'est donc pas suffisante pour que la poudre puisse former des couches uniformes de 80 µm à 120 µm selon les différents paramètres opératoires.

Le meilleur comportement, celui du PA12, *PEEK_C*, *PEKK_A* et *PEKK_B*, peut s'expliquer car ces poudres présentent la meilleure coulabilité à l'ambiante. Cette capacité à s'écouler est par ailleurs maintenue jusqu'au début de fusion des premières cristallites ($T_{im} + 20$ °C). Lors de la fusion des premiers cristallites, la mobilité moléculaire est suffisante pour qu'il y ait un début d'interpénétration des chaînes macromoléculaires et une adhésion lors de la mise en couche. On peut observer ce phénomène lorsqu'on dépasse légèrement la température limite de mise en couche. Un bloc de poudre se consolide alors dans la machine, Figure 34 :



Figure 34 : Photographie de blocs de PEKK_B consolidés lors de la dépose (photographie Poly-Shape)

Les explications physiques du comportement des poudres en PEEK_A et PEEK_B sont moins évidentes. En effet, elles présentent la capacité d'être étalées à l'ambiante mais, avec l'augmentation de la température, la coulabilité diminue jusqu'à rendre impossible la mise en couche au-dessus de leur température de transition vitreuse.

Nous avons mis en évidence que le paramètre le plus influent sur la coulabilité de la poudre est l'énergie de surface. En effet, les poudres présentant un enrobage sont celles ayant les meilleures coulabilités (indépendamment de tous les autres paramètres : granulométrie, morphologie des particules, etc.). Il est donc possible qu'il y ait une modification de l'énergie de surface avec l'augmentation de la température qui empêche l'écoulement des poudres. Néanmoins, cette explication ne prend pas en compte le fait que la température soit située au début de la plage de transition vitreuse. Quels sont alors les phénomènes apparaissant au début de la transition vitreuse ? La transition vitreuse correspond à l'activation de mouvements coopératifs des macromolécules qui s'accompagne d'une diminution accélérée de la résistance mécanique du polymère. Il est donc possible que la diminution des propriétés mécaniques favorise l'ancrage des particules les unes avec les autres. Cette hypothèse reste néanmoins difficile à vérifier.

Aucune explication ne peut ressortir avec les données dont nous disposons pour expliquer cette chute de coulabilité située à des températures proches de la transition vitreuse.

2.4.4 Conclusion

Nous pouvons rapidement conclure que sur les sept poudres considérées, six peuvent être étalées, dont quatre jusqu'au début de leur plage de fusion et deux jusqu'au début de leur plage de transition vitreuse. Pour compléter cette conclusion, il est possible d'établir la pertinence de chacune des techniques mises en œuvre pour évaluer la coulabilité en fonction du résultat visé (qui est la prédiction de la mise en forme d'un lit de poudre en machine). Dans un second temps, il est possible à l'aide de l'analyse de la coulabilité d'établir un lien entre les propriétés morphologiques des poudres et leur coulabilité. Finalement, ces résultats permettent de nous orienter vers des analyses et des formulations plus pertinentes des poudres.

Comparaison des différentes techniques mises en œuvre

Nous pouvons donc effectuer une comparaison des techniques en prenant en compte à la fois les données obtenues par les mesures angulaires, les mesures d'aptitude au tassement et les mesures d'étalement en machine. Ci-dessous, tous les résultats obtenus sur la coulabilité des poudres, Tableau 18 :

Coulabilité	Bonne						Mauvaise
Angle minimum (versement)	PA12	PEKK_A	PEKK_B	PEEK_C	PEEK_B	PEEK_A	PPA
Angle maximum (versement)	PA12	PEKK_A	PEKK_B	PEEK_C	PEEK_B	PEEK_A	PPA
Angle de repos (tambour)	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEEK_B	PEKK_B	PPA	PEEK_A
Angle de rupture (tambour)	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEKK_B	PEEK_B	PPA	PEEK_A
Indice de Carr	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEKK_B	PEEK_B	PPA	PEEK_A
Indice d'Hausner	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEKK_B	PEEK_B	PPA	PEEK_A
Compressibilité, a	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEKK_B	PEEK_B	PPA	PEEK_A
Cohésion, 1/b	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEEK_B	PEEK_A	PPA	PEKK_B
Dépose en machine	PA12	PEKK_A	PEEK_C	PEKK_B	PEEK_B	PEEK_A	PPA

Tableau 18 : Récapitulatif des données de coulabilité des poudres étudiées

Le premier constat est qu'il est difficile de mesurer quantitativement la coulabilité des poudres par les techniques utilisées. Les mesures des angles de repos et de rupture par tambour tournant restent peu précises, comparativement à la mesure de l'indice de Carr. Aucune technique ne permet de différencier précisément les sept poudres sélectionnées. Néanmoins, nous pouvons dire que les analyses de Carr (ou d'Hausner) et de Kawakita et Lüdde aboutissent strictement aux mêmes résultats et que le paramètre 1/b (Kawakita et Lüdde) est inexploitable pour rendre compte de la coulabilité des poudres considérées.

Nous allons maintenant regarder l'influence de chaque paramètre morphologique sur la valeur de l'indice de Carr, indice qui apparaît comme l'une des mesures les plus représentatives de l'écoulement en machine des poudres.

Lien entre morphologie des particules et écoulement des poudres (micro/macro)

Nous avons vu à la Figure 29 qu'il était difficile de relier la circularité aux densités relatives compte tenu de la dispersion des mesures de la circularité. Néanmoins, nous remarquons que les particules de PPA possèdent une des circularités les plus élevées parmi les poudres étudiées. Mais cette poudre est la plus difficile à mettre en couche et possède la coulabilité la plus faible. À l'opposé, le PEKK_A possède un ratio d_{90}/d_{10} élevé et la circularité la plus basse, mais peut néanmoins être étalé jusqu'à $T_{im} + 20$ °C. Cela laisse penser que le paramètre influençant le plus significativement la coulabilité des poudres est la présence d'enrobage.

La poudre ayant les meilleures propriétés de coulabilité (le PA12 est formulé spécialement pour le procédé SLS) est celle dont les particules ont la plus haute circularité, le plus faible rapport d'élancement et le ratio d_{90}/d_{10} le plus faible (resserrement granulométrique) et présente de l'enrobage. Ces propriétés apparaissent comme étant les plus favorables à un bon écoulement en machine jusqu'au début de la plage de fusion du composé.

Perspectives d'analyse des poudres

Les données d'étalement en machine montrent l'importance des phénomènes thermiques influençant la coulabilité des poudres. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de la température lors des mesures expérimentales de cette coulabilité. La mesure des indices de Carr en fonction de la température semble être une voie d'amélioration intéressante. De même, l'utilisation d'un tambour tournant régulé en température, permettant de faire des essais jusqu'à 400 °C, est une autre perspective envisageable.

Il n'a pas été possible d'effectuer des mesures *in situ* sur les couches de poudre formées dans la machine SLS. Or, ces couches de poudre sont la donnée d'entrée du système. En effets nous pouvons supposer que les couches déposées auront un impact direct sur la qualité de la

matière consolidée. Il serait donc nécessaire, afin de comprendre les phénomènes qui régissent la consolidation des couches sous le faisceau laser, de pouvoir disposer de la densité relative, de l'uniformité en épaisseur, en densité, en granularité (ségrégation), ou encore en température des couches de poudre en machine.

2.5 Propriétés thermiques des poudres

La mise en forme des thermoplastiques par fusion sélective par laser fait subir un cycle thermique complexe au matériau d'apport du procédé. La poudre est tout d'abord placée dans un bac d'approvisionnement où elle est chauffée afin d'éviter un choc thermique lors de la dépose du lit de poudre dans le bac de fabrication. La poudre est ensuite étalée dans le bac de fabrication où elle est portée proche de sa température de fusion (typiquement une trentaine de degrés en dessous de son point de fusion). Le thermoplastique va ensuite être porté à fusion "très rapidement" lors du passage du faisceau laser puis refroidi "lentement" dans le bac de fabrication. La poudre n'ayant pas été insolée va rester à haute température pendant la fabrication de la pièce, qui peut durer une dizaine d'heures ou plus.

En résumé, il est difficile d'évaluer quel sera le chemin thermique suivi par les poudres, il n'est donc pas possible de le reproduire à l'aide des machines d'analyse. Il est néanmoins nécessaire de sélectionner les tests standards de caractérisation s'adaptant le mieux aux données que l'on souhaite obtenir : plage de transition vitreuse, températures de fusion ou de cristallisation. C'est pourquoi l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage a été sélectionnée. En ce qui concerne la stabilité thermique des composés à l'état solide ou à l'état liquide, l'analyse thermogravimétrique a été choisie. Enfin pour les mesures de la viscosité à l'état liquide, permettant d'évaluer les temps de coalescence et les mécanismes de dégradation des polymères, un rhéomètre à plateaux a été utilisé.

2.5.1 Méthodes utilisées

Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (*DSC*) est une technique d'analyse thermique qui mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Elle permet de déterminer, entre autres, la température de transition vitreuse de la phase amorphe du thermoplastique et les plages de cristallisation, de fusion et de recristallisation.

Afin de caractériser les zones de fusion ou de cristallisation, trois températures sont déterminées. La température initiale et la température finale sont déterminées à l'intersection de la ligne de base et de la droite passant par le point d'inflexion du pic exo ou endothermique. La température pic correspond au maximum du pic exothermique ou au minimum du pic endothermique. Il faut garder en tête que ces températures sont fréquemment mesurées car présentent peu de variabilité d'un expérimentateur à l'autre. Néanmoins, la température initiale de fusion ne correspond pas réellement à la température à laquelle les premiers cristallites vont fondre. Il en est de même pour les températures finales de fusion et de cristallisation et pour la température initiale de cristallisation.

Les enthalpies de fusion sont aussi déterminées car en lien direct avec l'énergie que devra fournir le laser pour fondre les composés (dans le cas où la température de la poudre est maintenue juste en dessous de son début de fusion).

Les mesures ont été effectuées avec des rampes en température de 10 °C/min et avec deux ou trois cycles de chauffe et refroidissement. Une masse de 10 à 20 mg de chaque poudre est

placée dans des creusets en aluminium fermés et sous air afin de pouvoir observer une éventuelle dégradation ou oxydation en présence d'oxygène à haute température.

Les fractions massiques des phases cristallines (χ_c), encore appelées degrés de cristallinité, sont calculées à partir de l'enthalpie de fusion (ΔH_f ou ΔH_m) mesurée par *DSC* et de l'enthalpie de fusion théorique de 100 % de phase cristalline (ΔH_{th}) par la formule suivante :

$$\chi_c = \Delta H_f / \Delta H_{th}$$

Avec : $\Delta H_{th} = 209,3 \text{ J.g}^{-1}$ dans le cas du polyamide 12 à 100 % cristallin

$\Delta H_{th} = 130 \text{ J.g}^{-1}$ pour le *PEEK* à 100 % cristallin

Ces deux valeurs étant les plus communément admises car représentatives des formes cristallines les plus fréquemment rencontrées dans le cas de ces deux polymères.

Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet de mesurer la masse d'un échantillon donné en fonction du temps, de sa température et de son environnement (air, azote, hélium, *etc.*). Cette technique permet notamment d'estimer les températures de dégradation des composés organiques tels que les polymères. Les dégradations considérées dans le cas présent se limitent à celles qui se caractérisent par une perte ou un gain de masse comme la thermo-oxydation par exemple. La machine utilisée est le modèle TGA7 de la marque TGA et la balance est une balance Mettler AX205 DR.

Deux procédures sont suivies : la première est une montée à $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ jusqu'à la dégradation complète, sous air et sous azote (appelée analyse dynamique). La deuxième consiste à maintenir le composé à une température donnée et à mesurer la perte de masse en fonction du temps (aussi appelée analyse isotherme).

2.5.2 Analyses des polyamides

Le polyamide 12

Comme expliqué précédemment, la poudre PrimePart© est un polyamide 12 transformé par la société EOS spécifiquement pour la mise en forme par fusion sélective par laser.

Le thermogramme *DSC* du PA12 donné en figure 35 est typique d'un polymère thermoplastique semi-cristallin avec une température de transition vitreuse située à $53 \text{ }^\circ\text{C}$ et une température du pic de fusion de $184 \text{ }^\circ\text{C}$ lors du premier cycle de chauffe. Nous pouvons mesurer une enthalpie libre de fusion ΔH_f de 102 J/g , ce qui correspondrait (en considérant l'enthalpie de fusion de la forme cristalline γ) à 49 % massique de phase cristalline. Cette importante fraction volumique de phase cristalline serait due à la cristallisation lors de la synthèse (aussi nommée cristallisation en synthèse) du PA12 qui permet un réarrangement important des macromolécules. Néanmoins, la forme γ possède un pic de fusion à $178 \text{ }^\circ\text{C}$ contre $184 \text{ }^\circ\text{C}$ observé lors de la première chauffe du PA12, ce qui laisse penser à une autre forme cristalline, Figure 35 :

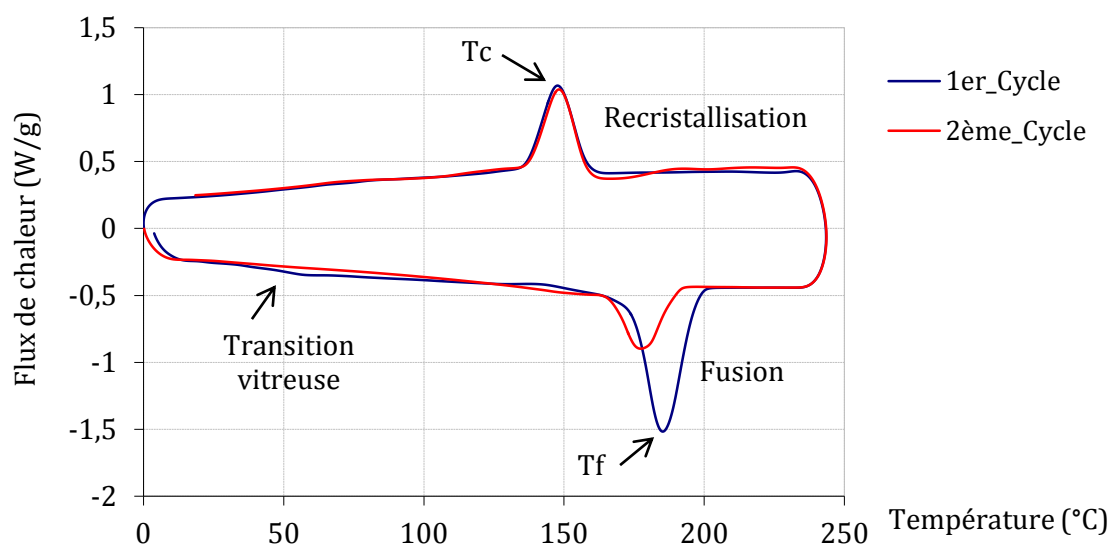


Figure 35 : Thermogramme obtenu par calorimétrie différentielle à balayage de la poudre PA12 sous air

Lors du deuxième cycle de chauffe, la transition vitreuse est moins facilement observable, ce qui peut être due à l'absence de relaxation endothermique ou à la présence d'un faible pic de cristallisation. La température du pic de fusion se décale à 177 °C, ce qui correspond à 1 °C près au pic de la forme cristalline γ , et l'enthalpie de fusion est de 67 J/g (soit 32 % massique de phase cristalline).

Comme expliqué dans le chapitre précédent, il est important de connaître l'écart de température entre le pic de fusion T_f et le pic de cristallisation T_c à l'état fondu ($\Delta T = T_f - T_c$). Il est dans le cas d'une première chauffe de $\Delta T = 184 - 147 = 37$ °C. Attention : cette analyse a été faite sous air et pour une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10 °C/min, ce qui n'est pas représentatif des vitesses de chauffe/refroidissement du composé lors du procédé.

Le polyphthalamide

La même analyse est réalisée pour le polyphthalamide, Figure 36 :

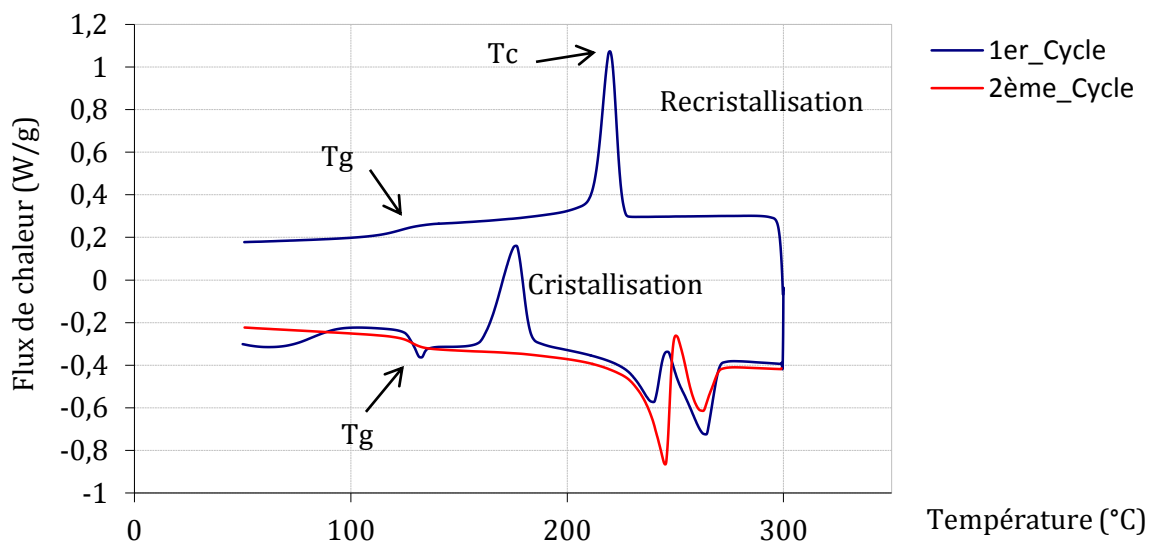


Figure 36 : Thermogramme obtenu par calorimétrie différentielle à balayage de la poudre PPA séchée, creuset ouvert, sous flux d'argon de 100 mL/min

Nous pouvons tout d'abord observer un premier phénomène endothermique (entre 75 et 100 °C) pouvant être attribué à l'évaporation de l'humidité reprise par la poudre. Vers 125 °C, la température de transition vitreuse présente un phénomène important de relaxation endothermique. Une zone de cristallisation de 140 à 185 °C assez prononcée laisse supposer que le polymère à l'état brut présente une fraction importante de phase amorphe.

Un phénomène exothermique est observable pendant le passage à l'état fondu et vient masquer en partie le pic endothermique de fusion. L'observation du creuset ouvert après *DSC* sous air ou sous flux d'argon (100 mL/min) montre un changement de couleur du thermoplastique différent, Figure 37 :



Figure 37 : Creuset contenant le PPA après calorimétrie différentielle à balayage de la poudre de PPA sous air (à gauche) et sous flux d'argon (droite)

Nous pouvons diminuer ce brunissement et l'intensité du pic exothermique en faisant sécher la poudre sur une longue période (1 semaine, 50 °C et 0 % d'humidité) et en balayant le creuset d'un flux d'argon de 100 mL/min lors de la *DSC*. Une analyse ATG (maintien en température pendant 4 heures sous air) indique une vitesse de perte de masse de 0,5 % par heure à 220 °C. Cette dégradation est beaucoup plus significative à 250 °C : 3,5 % par heure, ce qui confirme la sensibilité à l'état fondu sous air et en présence d'eau du composé observée sur les thermogrammes.

Malgré une semaine de séchage à 50 °C, ce phénomène exothermique vers 220°C à la chauffe apparaît toujours. Cette instabilité du PPA est un frein à l'utilisation du composé dans les machines de fabrication par *SLS* qui contiennent toujours quelques pourcents d'oxygène lors de la fusion des composés. Du fait de cette sensibilité à l'eau et des difficultés d'étalement de cette poudre, nous n'avons pas poursuivi les investigations.

2.5.3 Analyses des PEEK

Les thermogrammes des trois poudres de *PEEK* sont très similaires et ne présentent pas de particularité. Les températures de transition vitreuse sont comprises entre 145 et 150 °C et les pics de fusion entre 338 et 346°C. Leur cristallinité est très semblable, 32 % (*PEEK_A*), 29 % (*PEEK_B*) et 33 % (*PEEK_C*). Cette similitude est due à leur cristallisation lors de la synthèse, Figure 38 :

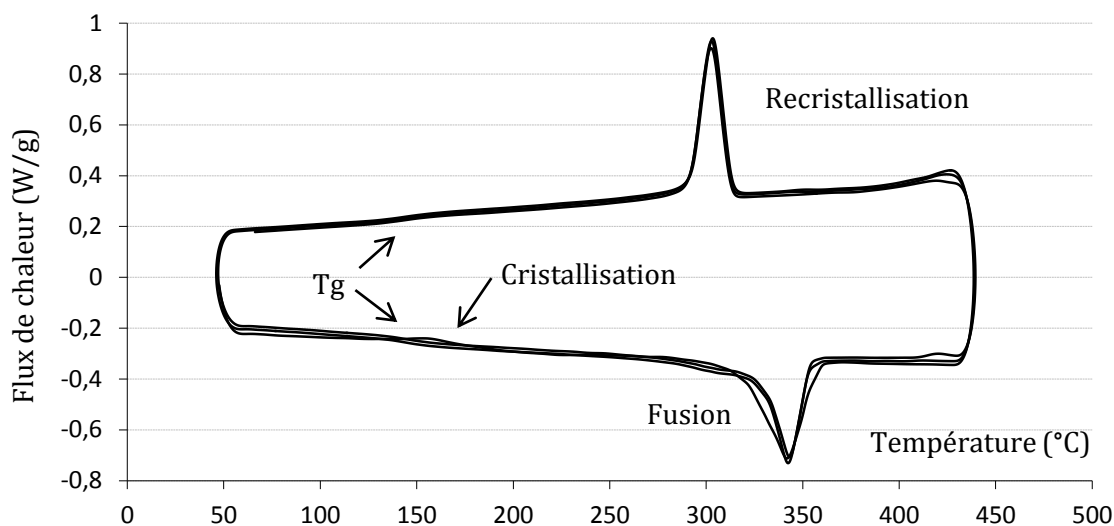


Figure 38 : Thermogramme du PEEK_A, 3 cycles et sous air

Lors de la première chauffe, et pour les trois *PEEK*, un léger pic de cristallisation apparaît à une température très proche de la température de transition vitreuse et vient la masquer. Ce pic exothermique de cristallisation n'apparaît pas au second cycle de chauffe après un premier refroidissement de 10 °C/min à partir de l'état fondu, ce qui confirme que la vitesse de cristallisation du *PEEK* permet un réarrangement maximum à partir de l'état fondu pour cette vitesse de refroidissement.

Les trois « fenêtres de frittage », c'est-à-dire la différence de température entre le pic de fusion et le pic de recristallisation ΔT , sont de 42 °C pour le *PEEK_A* (346-304 °C), 43 °C pour le *PEEK_B* (340-297 °C) et 54 °C pour le *PEEK_C* (338-284 °C).

Trois analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur les trois *PEEK* pour évaluer leur tenue en température : montée en température à 10 °C/min jusqu'à 900 °C sous air et sous azote, maintien à 300 °C sous air ou sous azote (juste avant le début de la fusion) et un maintien à 350 °C sous air ou sous azote (juste après le début de la fusion). Comme pour les analyses réalisées à partir des mesures *DSC*, le comportement des 3 poudres de *PEEK* est très similaire, Figure 39 :

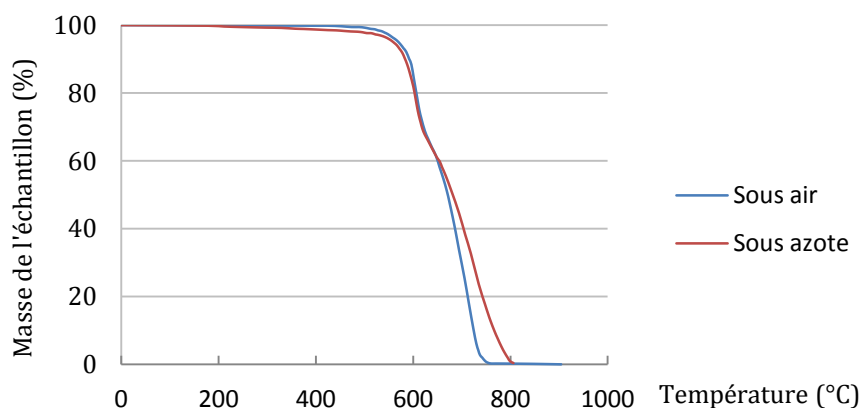


Figure 39 : Thermogramme TGA du PEEK_A

La montée en température montre une perte de 1 % de la masse à 300 °C. Cette perte peut être due à l'évaporation de l'eau (reprise jusqu'à 0,5 % d'eau) et/ou de composés utilisés

pendant la synthèse du polymère. Un maintien de 4 h sous air juste en dessous de la température de fusion (300 °C) n'augmente pas cette perte qui se maintient à 1 %.

De même, cette perte se maintient à 1 % pendant 4 h sous air à 350 °C donc juste au-dessus de la température de fusion (et sous air). La dégradation s'accélère ensuite aux environs de 500 °C. Cette stabilité thermique à des températures supérieures à 400 °C est connue, le premier phénomène de dégradation observé étant une réticulation provoquée par l'oxydation lorsque le PEEK est porté au-dessus de son point de fusion (au-dessus de 350 °C).

Il serait donc nécessaire, dans le cas du PEEK, de réaliser des mesures de dégradation non pas par la perte de masse mais plutôt par le gain en masse moléculaire du composé, comme la mesure de la viscosité à l'état fondu, ou la mesure de la viscosité des macromolécules en solution.

2.5.4 Analyses des PEKK

Deux poudres de PEKK ont été analysées, le PEKK_A et le PEKK_B. En ce qui concerne le PEKK_A, lors de la première chauffe la température de transition vitreuse est observable à 152 °C suivie d'un léger pic de cristallisation. Deux pics de fusion peuvent ensuite être distingués entre 302 et 383 °C avec une enthalpie de fusion de -43 J/g, qui témoignent de la présence des deux formes cristallines du PEKK (la forme 1 et la forme 2). Comme indiqué au chapitre 1 (1.2.2.4) précédent, la présence de deux pics de fusion peut poser problème pour la mise en forme des PEKK par SLS. Le PEKK_A recristallise ensuite rapidement entre 318 et 377 °C avec une enthalpie de 43,5 J/g. Lors de la deuxième chauffe, aucun pic de recristallisation n'apparaît (ce qui laisse penser qu'un refroidissement à 10 °C/min à partir de l'état fondu permet un réarrangement important des chaînes macromoléculaires) et un pic unique de fusion est observable (31,3 J/g), Figure 40 :

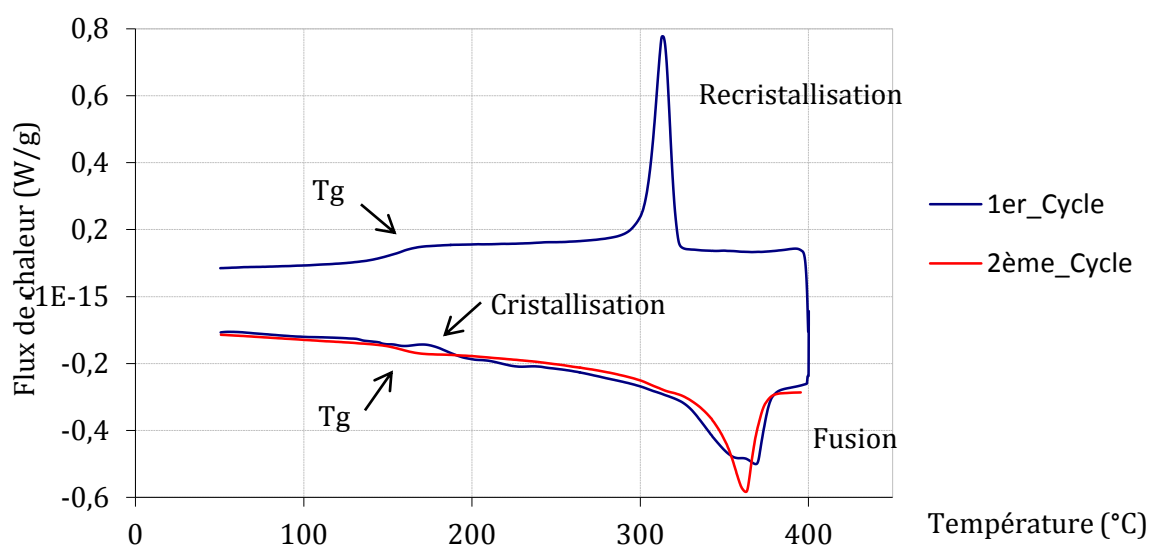


Figure 40 : Thermogramme DSC du PEKK_A

Le comportement du PEKK_B est quant à lui différent. Lors de la première chauffe, la plage de transition vitreuse n'est pas observable. Néanmoins, au-dessus de 150 °C la ligne de base est "accidentée". Cette irrégularité peut être due à l'évaporation de composés organiques utilisés

lors de la synthèse du composé. Deux pics de fusion sont très facilement observables entre 244 et 325 °C attestant de la présence des deux formes cristallines après la synthèse. Kruth J.-P. *et al.* ont établi pour qu'un composé soit exploitable en SLS il doit présenter uniquement des pics de fusion rapprochés d'environ 5 à 10°C au maximum. Or dans le cas du PEKK_B, cette différence s'élève à $299 - 275 = 24$ °C, pour une enthalpie de fusion de 39 J.g⁻¹, Figure 41 :

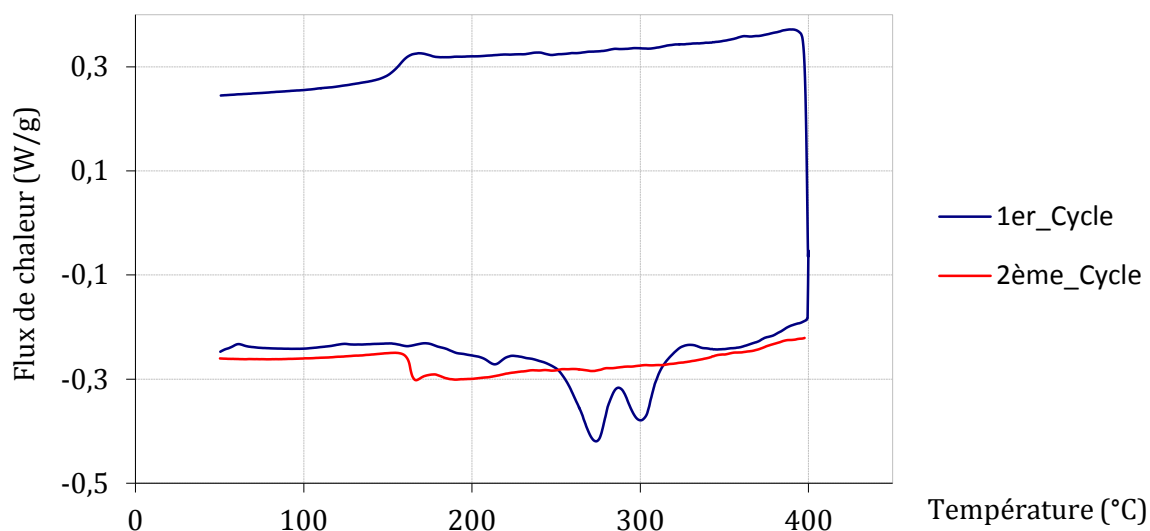


Figure 41 : Thermogramme DSC du PEKK_B

Après la première montée en température, aucun pic de recristallisation n'est observable au refroidissement, ce qui laisse supposer qu'à -10 °C.min⁻¹ le PEKK_B se fige à l'état amorphe. Une plage de transition vitreuse apparaît clairement autour de 162 °C. Cette plage de transition vitreuse réapparaît de façon encore plus marquée lors de la seconde chauffe à cause d'une relaxation endothermique marquée qui atteste de la trempe du polymère lors du refroidissement du premier cycle. Aucun pic de fusion n'est observable lors de la seconde chauffe ce qui confirme qu'aucune forme cristalline n'a pu se former.

Nous avons vu qu'il est possible de modifier la vitesse de cristallisation du PEKK par diverses techniques qui reposent sur la modification du rapport T/I (2.1.3). Nous pouvons constater que les deux PEKK ont des vitesses de cristallisation et des plages de fusion différentes. Une vitesse de refroidissement de 10°C/min conduit dans un cas à un composé très cristallin (PEKK_A) et dans l'autre à un matériau amorphe (PEKK_B).

Nous avons vu que lors de la cristallisation une diminution du volume du matériau a lieu. Cette diminution de volume peut générer l'apparition de contraintes internes et un fléchissement des pièces lors de la fabrication. Un matériau ne cristallisant pas lors de la fabrication permet d'éviter cette difficulté, il possède donc une fenêtre de frittage très étendue.

Pour ce qui est de la stabilité thermique des PEKK, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique du PEKK_B, Figure 42 :

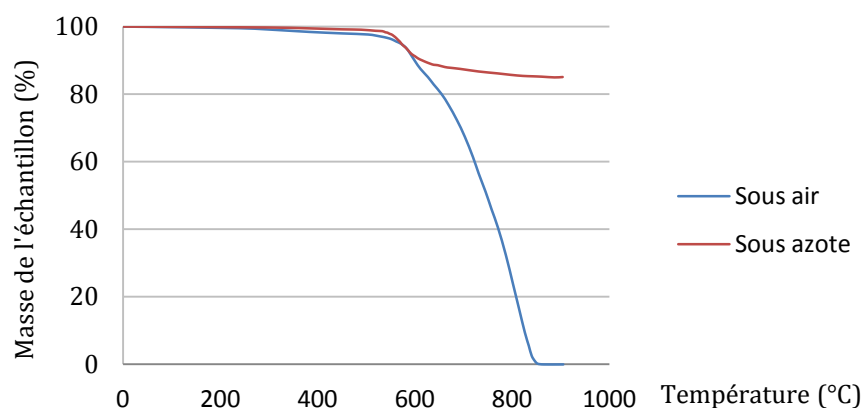


Figure 42 : Thermogramme ATG du PEKK_B

Tout comme le PEEK_C, la stabilité thermique du PEKK_B est très bonne jusqu'aux environs de 500 °C (sous air et sous azote). Ainsi la perte de masse à 400 °C n'est que de 0,5 % sous azote et 1,7 % sous air. Ces valeurs sont en accord avec la bibliographie.

2.5.5 Conclusion des analyses thermiques

Ces premières analyses des propriétés thermiques des différents matériaux sélectionnés nous permettent d'écarter définitivement la poudre de PPA de l'étude et ce pour deux raisons. La première est l'impossibilité de la déposer sous forme de lit de poudre sur le plateau de fabrication. La deuxième raison est son instabilité thermique à l'état fondu même sous atmosphère inerte.

Pour ce qui est des poudres en PEEK et PEKK, nous avons pu constater que leur stabilité thermique (DSC et perte de masse), est située à des températures largement au-delà de leur température de fusion.

Les différentes températures et enthalpies de fusion de ces matériaux ont pu être mesurées. Ces valeurs serviront à régler les différentes consignes de la machine de fabrication additive et notamment la température en surface des lits de poudre ou encore la puissance volumique apportée par le laser, Tableau 19 :

Poudre	PA12	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
Température de transition vitreuse (°C)	53	145	150	152	150	163
Température initiale de fusion (T_{im} °C)	173	321	321	321	318	227
Température du 1 ^{er} pic de fusion (°C)	184	346	340	338	353	275
Température du 2 ^{ème} pic de fusion (°C)	-	-	-	-	366	299
Température finale de fusion (T_{fm} °C)	196	353	379	359	377	325
Fenêtre de frittage à 10 °C/min (°C)	37	42	43	54	37	∞
Enthalpie de fusion (J/g)	102	53	75	40	44	39

Tableau 19 : Résumé des valeurs des températures et des enthalpies de fusion ainsi que les valeurs des fenêtres de frittage

D'après ces données, deux matériaux se distinguent : le *PEEK_C* et le *PEKK_B*. Ils présentent tous les deux les plus larges fenêtres de frittage. Cet avantage vient se rajouter à la possibilité pour ces deux poudres d'être déposables en machine jusqu'à leur température de début de fusion.

Certains auteurs ont identifié que la largeur du pic de fusion peut être un indicateur de la facilité à piloter la fusion lors du passage du faisceau laser et éviter la coalescence de la poudre qui ne serait pas insolée. Nous n'avons toutefois pas été en mesure d'étudier cet effet dans la suite du projet.

Il est à noter que toutes les analyses thermiques ont été faites à des vitesses de chauffe et de refroidissement de 10 °C/min. Cette vitesse est très fréquemment utilisée en *DSC* car elle permet d'avoir un bon compromis entre l'observation des plages de transition vitreuse et de fusion. Mais il serait intéressant d'être en mesure d'évaluer le cycle thermique de la poudre lors de sa mise en forme par *SLS*. En effet, nous pouvons déjà supposer que lors du passage du faisceau laser une rapide montée en température de la poudre s'opère. Connaissant le cycle thermique réel de la poudre, nous serions en mesure d'adapter les moyens d'étude des propriétés thermiques des poudres.

Afin de compléter ces analyses thermiques, nous avons réalisé des mesures de la viscosité et de la tension superficielle des différents composés afin de rendre compte de leur aptitude à la coalescence.

2.6 Aptitude à la coalescence des particules de poudre

Afin d'évaluer la faisabilité de l'utilisation des thermoplastiques hautes performances à la place des polyamides 11 et 12, nous nous sommes interrogés sur les temps de consolidation des particules entre elles. En effet, leur consolidation se produit majoritairement entre l'insolation du laser et l'étalement de la couche suivante, c'est-à-dire lorsque le matériau est fondu (ou tout du moins en état de surfusion). Ce temps pilote directement le temps de fabrication : plus il sera court, plus il sera possible d'étaler rapidement une nouvelle couche de poudre et plus le prix de la matière consolidée sera bas (ainsi que le temps d'occupation de la machine, l'énergie consommée, la dégradation de la poudre non consolidée, *etc.*)

Afin de pouvoir évaluer ce temps, nous avons considéré le modèle de frittage isotherme de deux sphères identiques par écoulement visqueux newtonien incompressible établi par Frenkel [54]. Céline T. Bellehumeur [55] a adapté le modèle de Frenkel en venant ajouter un modèle de comportement viscoélastique des matériaux composant les deux sphères, se rapprochant du comportement réel des polymères thermoplastiques. Elle a ainsi décrit l'évolution de la coalescence de deux sphères en contact (trois dimensions), Figure 43 :

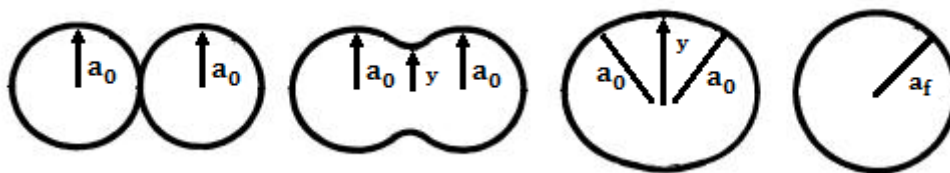


Figure 43 : Schéma de coalescence de deux sphères [55]

Elle a ainsi montré que le temps de coalescence (t) de deux particules de polymère est proportionnel à la viscosité (η), à la dimension initiale des particules sphériques (a_0 , leur dimension finale est a_f et la coalescence est obtenue quand $y = a_f$, y étant la hauteur du col), et inversement proportionnel à la tension de surface (γ ou σ) :

$$t \div \frac{\eta a_0}{\sigma}$$
$$\text{et } \frac{y}{a} = \sin \left(\frac{\sigma t}{\eta a_0} \right)^{1/2}$$

Des analyses ont donc été entreprises afin de mesurer la viscosité et la tension de surface des différentes poudres du projet. Ces analyses ont entièrement été effectuées au PIMM par Denis Defauchy [56]. Je reprends par la suite ses principaux résultats ([2.6.1](#), [2.6.2](#) et [2.6.3](#)).

2.6.1 Viscosité à l'état fondu

La viscosité d'un polymère à l'état fondu est caractérisé par la résistance qu'il oppose à son écoulement. Il existe plusieurs moyens expérimentaux permettant de mesurer cette viscosité, rhéomètre, viscosimètre d'Ostwald, viscosimètre de Stabinger, *etc.* Le choix d'un appareil se fait en fonction de la précision de la mesure, de la température, de la vitesse de sollicitation ou encore de la viscosité du matériau. L'un des plus employés pour sa simplicité et son faible coût

est l'indice de fluidité (IF) plus connu sous la dénomination anglaise de *melt flow index* (MFI). L'indice de fluidité correspond alors à la masse de polymère écoulee à travers un orifice cylindrique pour une température et une pression données. Néanmoins cette méthode ne permet pas le contrôle du taux de cisaillement appliqué au fluide. Ce taux est important car les vitesses de cisaillement observées lors de la consolidation par SLS sont assez faibles.

Si l'on veut mesurer de façon précise l'évolution de la viscosité d'un thermoplastique à l'état fondu en fonction de la température et de la vitesse de cisaillement le rhéomètre est l'appareil le plus adapté. Pour cela, le fluide est sollicité en cisaillement, entre deux disques ou plus généralement entre un stator et un rotor, et sa résistance est mesurée via la mesure du couple nécessaire au mouvement du rotor.

Dans le cas des mesures effectuées au PIMM, un rhéomètre à plateaux Rheometrics ARES de TA instruments équipé de deux plateaux de 25 mm a été utilisé, Figure 44 :



Figure 44 : (a) Rhéomètre Rheometrics ARES (b) et l'ensemble porte-disques de diamètre 25 mm

La poudre est placée sur le disque inférieur puis la température est augmentée par l'injection d'un flux d'air. Une fois le polymère fondu, quelques minutes d'attente sont nécessaires afin qu'un maximum d'air emprisonné dans le liquide s'échappe. Afin de limiter en temps ces phénomènes de diffusion et de convection, une faible épaisseur de polymère est utilisée et les mesures sont réalisées pour une épaisseur de polymère liquide d'environ 0,5 mm.

La viscosité en cisaillement est mesurée à des faibles vitesses de déformation en allant des faibles valeurs vers les plus grandes : 0,030 / 0,065 / 0,139 / 0,3 et 0,646 s⁻¹. Le temps de mesure pour chaque vitesse de déformation est de 10 s et le temps entre chaque mesure est de 10 s.

Résultat des mesures

Pour chacun des polymères semi-cristallins, les températures de mesure sont égales à $T_f + 5$ °C, $T_f + 20$ °C et $T_f + 40$ °C. La valeur de la viscosité est ensuite extrapolée à $T_f + 100$ °C par une loi de dépendance Arrhénienne de la viscosité Newtonienne avec la température lorsque que c'était possible, Tableau 20 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEEK_A
Viscosité à $T_f + 5$ °C (Pa.s)	1100	200	810	40000	10000	1300
Viscosité à $T_f + 100$ °C (Pa.s)	120	-	80	3500	525	-

Tableau 20 : Viscosité des polymères étudiés à l'état fondu

Les mesures de viscosité présentent une dispersion importante et inhabituelle (souvent dans un rapport d'environ 1 à 2). Ceci est sans doute lié à l'air emprisonné dans les poudres. Une étape de mise en forme par moulage ou pressage serait absolument nécessaire pour l'obtention de mesures plus précises. La bibliographie indique que, pour des taux de cisaillement de 1 s^{-1} , les valeurs de la viscosité à l'état fondu du PEEK (400 °C) s'étalent de 100 à 3000 Pa.s. Une valeur de 3500 Pa.s est donc assez élevée mais tout à fait possible pour le PEEK_B.

Compte tenu de la dégradation du PPA au-dessus de sa température de fusion, seule la mesure à $T_f + 5 \text{ °C}$ a été effectuée. Il n'a pas non plus été possible d'effectuer une identification de l'évolution de la viscosité en fonction de la température pour le PEKK_A car un phénomène de réticulation est observé au-dessus de 400 °C.

Nous pouvons constater qu'un ordre de grandeur de différence est observé entre la viscosité du PA12 et celle du PEEK_B. De même, pour deux PEEK différents, deux ordres de grandeur sont observés entre le PEEK_A et le PEEK_B. Doi et Edwards [57] ont montré que la viscosité à l'état fondu d'un polymère linéaire était directement liée à sa masse moléculaire par la formule :

$$\begin{aligned} \text{Si } M_w < M_c &\rightarrow \eta_0 = K_1 M_w \\ \text{Si } M_w > M_c &\rightarrow \eta_0 = K_2 M_w^{3.4} \end{aligned}$$

Avec : M_w la masse moléculaire du polymère (en g.mol^{-1})
 M_c la masse moléculaire critique du polymère (en g.mol^{-1})
 K_1 et K_2 deux constantes
 η_0 la viscosité à l'état fondu du polymère (en Pa.s)

Cette dépendance de la viscosité avec la masse moléculaire explique donc que deux PEEK parmi les trois ont des viscosités très différentes à l'état fondu (un doublement de la masse moléculaire multiplie par 10 la viscosité à l'état fondu).

P. J. Flory, 1945, a relié la résistance en traction des polymères à haute masse moléculaire à cette masse moléculaire, par la relation [58] :

$$\sigma = A - \frac{B}{\bar{M}_w}$$

Avec : σ la résistance en traction (MPa)
 A et B deux constantes liées au matériau
 \bar{M}_w la masse moléculaire moyenne du polymère

Une relation similaire reliant la transition vitreuse à la masse moléculaire est acceptée. En effet, une réduction de la longueur des chaînes entraîne une augmentation des fins de chaînes et du volume libre. Néanmoins, ces relations ne sont vraies qu'en dessous d'une masse critique. De plus, cette relation est apparue comme une vision simpliste des phénomènes reliant les propriétés mécaniques macroscopiques à la longueur de chaîne. Il a été montré en outre que la distribution des longueurs de chaînes est un facteur microscopique très important pilotant la résistance mécanique [59] [60] [61].

La seule viscosité ne nous permet pas de rendre compte du temps de coalescence ; il reste à mesurer les tensions de surface liquide-gaz des polymères.

2.6.2 Tension de surface liquide/gaz

Les atomes ou molécules d'un matériau sous forme condensée sont maintenus par des forces de cohésion. La présence d'une interface avec le milieu environnant nécessite de localement compenser ces forces de cohésion. L'énergie nécessaire au maintien de cette surface est appelée énergie de surface, c'est le produit de l'aire de cette interface par la tension de surface. La tension de surface, comme il a été exprimé plus haut, va donc directement piloter la coalescence des particules. En effet, la coalescence, sans pression extérieure, de deux particules se produit par l'action de cette tension de surface qui vise à minimiser l'énergie de surface.

Cette énergie de surface est directement dépendante de la composition chimique des matériaux et ne va pas dépendre des masses moléculaires. C'est pourquoi il a été décidé de ne mesurer cette énergie que pour le PA12, le PPA et une seule poudre en PEEK (nous supposons par la suite que l'énergie de surface des PEEK et équivalente à celle des PEKK).

La tension superficielle est estimée par la méthode de la goutte pendante, Figure 45 :

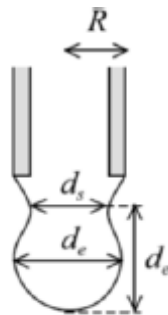


Figure 45 : Principe de mesure de la tension superficielle d'un liquide par la méthode de la goutte pendante

Avec : d_e (mm) le diamètre équatorial de la goutte
 d_s (mm) le diamètre à une distance d_s du bas de la goutte

La forme de la goutte pendante dépend à tout moment d'un équilibre entre gravité et capillarité. Une méthode simple consiste à utiliser le rapport des diamètres d_s/d_e pour la mesure de la tension de surface d'une goutte liquide polymère. La tension de surface du liquide est alors donnée par la relation :

$$\gamma_{lg} = (\rho g d_e^2)/H$$

Avec: γ_{lg} la tension superficielle (en $N.m^{-1}$)
 ρ la masse volumique du polymère (en $kg.m^{-3}$)
 H un coefficient tabulé dépendant du rapport d_e/d_s (Stauffer, 1965)
 g la gravité ($= 9.81 m.s^{-2}$)

Les mesures ont été réalisées dans une chambre régulée en température et sous atmosphère contrôlée. L'appareil optique enregistre les images de la goutte et identifie les paramètres d_e et d_s par analyse d'images, Figure 46 :



Figure 46 : Photo de la chambre régulée en température de l'appareil Digidrop de la société GBX (à gauche) et analyse d'une goutte de PPA à 260°C (à droite)

Compte tenu des températures élevées à laquelle doivent s'effectuer les mesures, il a été difficile de mesurer les tensions superficielles. Les mesures indiquent que le PA12 a une tension superficielle de 30 mN/m, le PPA de 50 mN/m et le PEEK de 80 mN/m.

Les mesures étant difficiles, une forte dispersion apparaît pour la mesure de la tension de surface du PEEK. De plus la littérature indique, pour le PEEK, des valeurs de 42,1 mN/m [62], 41,3 mN/m [63] ou encore de 34 à 36 mN/m par un fabricant de PEEK [64]. Ces valeurs sont données pour un PEEK sans traitement de surface. Afin d'améliorer l'adhésion du composé, des techniques de traitement par plasma corona sont possibles et les valeurs de l'énergie de surface atteignent alors jusqu'à 60 mN/m [64].

Un écart apparaît entre les valeurs mesurées et les valeurs de la bibliographie. Compte tenu de la concordance des valeurs affichées par les auteurs et par la difficulté des mesures expérimentales rencontrées lors des essais sur ces poudres, nous considérerons par la suite une valeur d'énergie de surface de 40 mN/m pour les PEEK et les PEKK.

2.6.3 Temps de coalescence

Nous pouvons donc maintenant calculer les différents temps de coalescence des poudres (excepté pour le PEKK_B qui n'était pas encore à notre disposition lors des essais), Tableau 21 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A
Viscosité à $T_f + 5\text{ °C}$ (Pa.s)	1100	200	810	40000	10000	1300
Viscosité à $T_f + 100\text{ °C}$ (Pa.s)	120	-	80	3500	525	-
Tension de surface (mN/m)	30	50	40	40	40	40
d_{50} (μm) – Analyse d'images	44	19	10	37	24	31
Temps de coalescence à $T_f + 5\text{ °C}$ (s)	1,6	0,1	0,2	37	6	1,0
Temps de coalescence à $T_f + 100\text{ °C}$ (s)	0,2	-	0,02	3,2	0,32	-

Tableau 21 : Bilan des temps de coalescence des poudres

Nous pouvons constater que les temps de coalescence s'étalent sur deux ordres de grandeur passant de 0,02 s pour le PEEK_A à 3,2 s pour le PEEK_B à 440 °C. Cette évolution est

directement liée à la variation importante des viscosités. De plus, juste au-dessus de la température de fusion, le temps de coalescence du *PEEK_B* atteint 37 s, ce qui est supérieur au temps entre la fin de l'insolation de la poudre et le passage du rouleau venant déposer une nouvelle couche de poudre.

Ces valeurs, même si elles sont approximatives, alertent sur le temps de coalescence du *PEEK_B* qui est près de 23 fois plus élevé que pour le PA12. À l'inverse, les poudres de PPA, de *PEEK_A* et de *PEKK_A* ont des temps de coalescence inférieur au PA12. Ce qui témoigne potentiellement d'une facilité à la consolidation et/ou une difficulté à maintenir le bain fondu à la géométrie désirée. En effet, le bain fondu est maintenu par la poudre située à sa périphérie et en-dessous. Il est donc possible que la viscosité du bain soit suffisamment basse pour qu'il s'écoule à l'intérieur du lit de poudre. Ces phénomènes doivent donc être surveillés.

2.7 Analyse préliminaire de la recyclabilité des poudres

La possibilité de réutiliser la poudre n'ayant pas fondue pour une seconde étape de fabrication est un avantage très important. En effet, le caractère réutilisable d'une poudre permet de diminuer de façon importante le coût de fabrication et les impacts environnementaux consécutifs à la production de pièces par *SLS*. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'évolution de la poudre non consolidée après un cycle de fabrication.

Afin de vérifier la recyclabilité de la poudre, il est nécessaire de contrôler l'évolution de ses propriétés après un ou plusieurs passages en machines : granulométrie, coulabilité, composition, dégradation thermique, propriétés mécaniques, *etc.* En raison du facteur temps, seul le *PEKK_B* a été investigué en termes d'évolution de la morphologie de ses particules et de ses propriétés thermiques (*DSC* et *TGA*).

2.7.1 Évolution de la morphologie

Une première constatation est possible lorsque l'on récupère la poudre dans le bac de fabrication à la fin de la consolidation et du refroidissement : la poudre apparaît plus sombre, Figure 47 :



Figure 47 : Évolution de la couleur de la poudre de *PEKK_B* (à gauche poudre neuve et à droite poudre utilisée une fois)

Cette évolution de la couleur peut être due à une baisse de la cristallinité et/ou une dégradation de la matière. L'analyse *DSC* réalisée pour vérifier l'évolution des propriétés thermiques montre que la cristallinité a augmenté entre la poudre neuve et la poudre usagée, ce qui atteste de la dégradation thermique du thermoplastique. Cette dégradation de la matière, si elle est liée à une augmentation de masse moléculaire, peut être détectée en mesurant la nouvelle masse moléculaire ou en mesurant la viscosité à l'état fondue de cette nouvelle poudre. Ce qui n'a pas été fait dans le cadre de cette étude.

L'évolution de la morphologie a été contrôlée au MEB à deux échelles différentes. La première se situe à l'ordre de grandeur du diamètre des particules, Figure 48 :

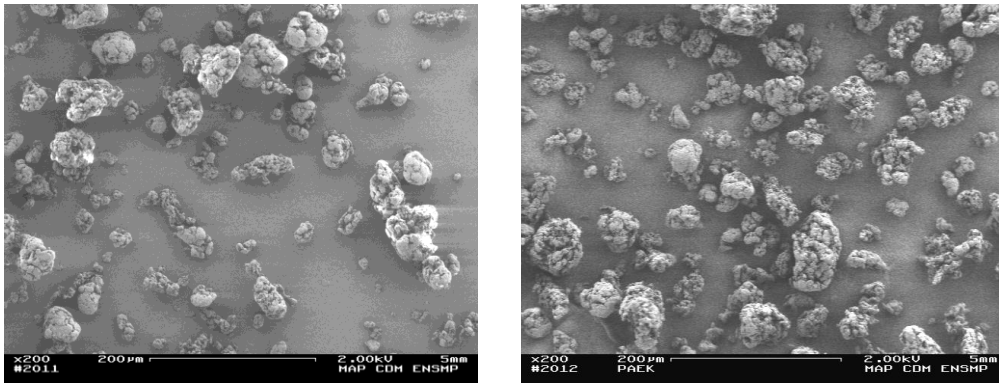


Figure 48 : Évolution de la morphologie des particules de *PEKK_B* (à gauche poudre neuve et à droite poudre utilisée une fois)

Aucune différence n'est détectable entre les particules avant et après le passage en machine à l'échelle de la centaine de micromètres. Il est néanmoins nécessaire de poursuivre cette observation en sélectionnant plusieurs échantillons et surtout en faisant des mesures de la morphologie comme il a été fait en [2.2.1](#).

Cette première observation de la morphologie des particules a été complétée par une analyse par granulométrie laser de cette poudre utilisée, Tableau 22 :

Poudre	<i>PEKK_B</i> état neuf	<i>PEKK_B</i> après un passage en machine
d_{10} (µm)	27	29
d_{50} (µm)	77	67
d_{90} (µm)	165	133
$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ (<i>span</i>)	1,79	1,57
d_{90}/d_{10}	6,1	4,6

Tableau 22 : Évolution de la granulométrie de la poudre de *PEKK_A* avant et après passage en machine par granulométrie par laser

Un abaissement important du d_{90} consécutif au passage en machine est constaté. Cet abaissement peut être la conséquence d'un tamisage ou d'une ségrégation importante lors des différentes manipulation de la poudre.

La deuxième échelle d'observation est nanométrique, Figure 49 :

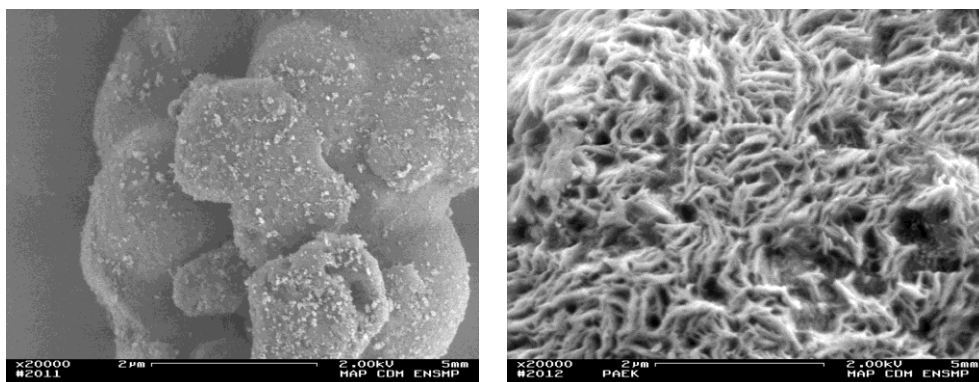


Figure 49 : Évolution de la morphologie des particules de *PEKK_B* (à gauche poudre neuve et à droite poudre utilisée une fois) pour le même grandissement : 20000 fois

Les surfaces des particules sont très différentes avant et après fabrication. Dans le premier cas la surface est lisse et supporte des nanoparticules de silice. Après passage en machine les surfaces apparaissent rugueuses et l'enrobage est difficilement observable et a changé de morphologie, Figure 50 :

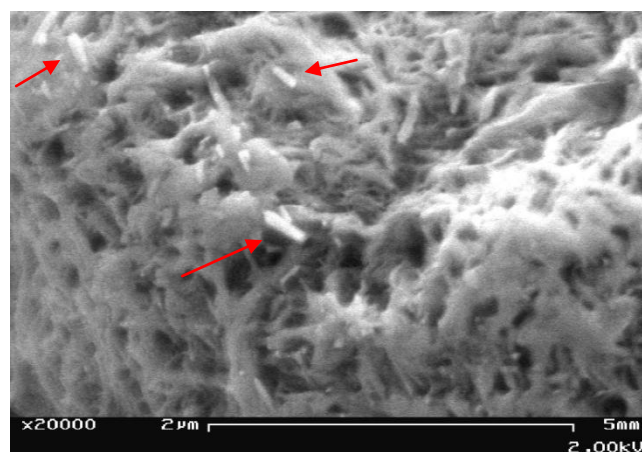


Figure 50 : Morphologie des nano-particules à la surface du *PEKK_B* après passage en machine (quelques nano-particules sont indiquées par des flèches rouges)

Cet aspect rugueux peut être attribué dans un premier temps à une cristallisation des chaînes macromoléculaires à la surface des particules. En effet, il est possible de deviner que l'aspect sinueux est peut être dû aux lamelles cristallines d'épaisseur environ 100-150 nm. Une analyse *DSC* permet d'aller dans le sens de cette hypothèse : une augmentation de 16 % de l'enthalpie de fusion est constatée entre la poudre neuve et la poudre utilisée une fois en machine.

L'effet prédominant de la présence d'enrobage pour améliorer la coulabilité a été démontré au paragraphe 2.4. Il est donc nécessaire de contrôler l'effet de cette modification de l'enrobage sur la coulabilité de la poudre.

2.7.2 Évolution de la coulabilité

De par l'évolution de la morphologie des particules et la nécessité que les poudres s'écoulent bien en machine, une mesure de l'aptitude au tassement est effectuée sur la poudre après son passage en machine. Il a été montré en 2.4 que les mesures de l'aptitude au tassement sont pertinentes quant à la description de la coulabilité des poudres à température ambiante et faciles à mettre en œuvre, c'est pour cela que cette mesure a été choisie, Tableau 23 :

Poudre	<i>PEKK_B</i> état neuf	<i>PEKK_A</i> après un passage en machine
Densité relative versée (%)	22	30
Densité relative tapée (%)	33	45
Indice de Carr (%)	34	33
Indice d'Hausner	1,50	1,48

Tableau 23 : Indices de Carr et d'Hausner du *PEKK_A* neuf et usagé

Les valeurs des densités tapées et versées sont assez surprenantes. Après un passage en machine, la densité versée de la poudre de *PEKK_A* augmente de 40 % et sa densité tapée de 37 %. Ce qui veut dire que les particules se réarrangent de façon plus dense.

L'indice de Carr, tout comme l'indice d'Hausner, n'évoluent pas. Ce qui témoigne de forces interparticulaires quasiment équivalentes pour les deux poudres.

Il est surprenant de voir une telle différence des densités relatives versées et tapées entre la poudre neuve et la poudre après un passage en machine. d'autant plus que les seules évolutions morphologiques constatées sont une diminution du d_{90} de 19 %, une cristallisation de la surface des particules et une modification de l'enrobage à sec.

2.7.3 Évolution des propriétés thermiques

Afin de mesurer l'évolution des propriétés thermiques et vérifier s'il y a eu cristallisation des chaînes macromoléculaires en surface des particules une analyse *DSC* a été effectuée avant et après passage en machine, Figure 51 :

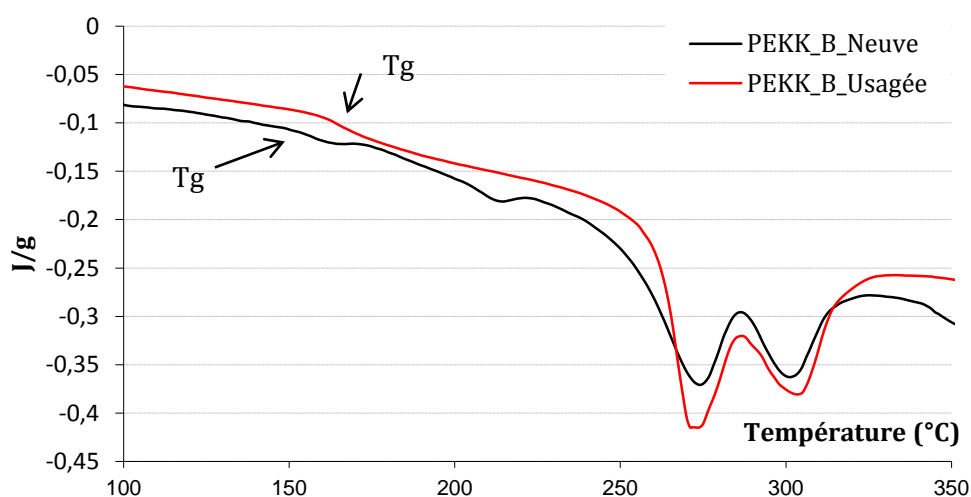


Figure 51 : Thermogramme *DSC* de la poudre de *PEKK_A* neuve (en noir) et utilisée une fois en machine (en rouge)

Une augmentation de quelques degré Celsius est observable en ce qui concerne la plage de transition vitreuse du *PEKK_A* après passage en machine (observation faites à partir de trois analyses *DSC* pour chacune des poudres). Cette augmentation est imputable à une réticulation des chaînes macromoléculaires, qui est l'un des effets de la dégradation thermique des *PAEK*.

En effet, la réticulation à haute température des *PAEK* augmente la masse moléculaire du composé. Cette augmentation de la masse moléculaire diminue d'autant le nombre de fins de chaînes et diminue donc le volume libre. Cette diminution du volume libre a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse. Fox et Flory sont partis de ce constat pour établir la relation [63] :

$$T_{\alpha} = T_{\alpha}^{\infty} - \frac{K}{M_n}$$

Avec : T_{α} la température de transition α de la phase amorphe (la température de transition vitreuse)
 T_{α}^{∞} la température de transition α d'un composé théorique ayant une masse moléculaire infinie
K une constante liée au matériau
 M_n la masse moléculaire du composé

En ce qui concerne les pics de fusion, ils restent très proches mais l'enthalpie de fusion augmente de 16 %, passant de 37,2 J/g à 43,1 J/g. Comme nous l'avons vu, cette augmentation de la quantité de phase cristalline a des effets visibles sur la surface des particules de *PEKK_A* qui devient rugueuse.

Enfin, une augmentation de l'enthalpie de fusion, conduit, à iso paramètres, à devoir augmenter la puissance du laser lors de la consolidation ou diminuer la vitesse de balayage du laser. Le but est d'augmenter l'énergie volumique reçue par la matière et permettre la fusion. De plus, l'augmentation de la masse moléculaire conduit à une augmentation de la viscosité à l'état fondu et donc à un temps de coalescence plus important. Il est donc préférable de jouer à la fois sur la puissance et la vitesse de balayage afin de ne pas augmenter le temps de consolidation de façon trop importante.

2.7.4 Conclusion de l'analyse de la recyclabilité

Cette analyse préliminaire permet de signaler quelques modifications que subit la poudre lors de son passage en machine :

- la morphologie de l'enrobage est modifiée et potentiellement sa quantité et son effet sur l'énergie de surface, aussi
- les chaînes macromoléculaires sont dégradées (brunissement de la poudre et la T_g augmente d'environ 5 °C) et cristallisent (l'enthalpie de fusion augmente de 16 %),
- diminution du d_{90} (-19 %, perte des plus grosses particules),
- la densité versée et tapée augmente de 36 %.

Perspectives

Afin de poursuivre l'analyse de la recyclabilité il est nécessaire en premier lieu de contrôler l'histoire thermique de la poudre lors de son passage en machine : temps et température. Cette histoire thermique est ensuite à mettre en lien avec les évolutions suivantes :

- dégradation thermique,
- réticulation des macromolécules ,
- augmentation de la masse moléculaire (post-condensation du PA12 par exemple),
- augmentation de l'enthalpie de fusion,
- perte et modification de l'enrobage,
- modification des densités versées et tapées.

Pour cela, les analyses recommandées sont les suivantes :

- colorimétrie (mesure qualitative indirecte de la dégradation en surface),

-
- granulométrie laser (contrôle de la ségrégation lors des manipulations, coalescence des petites particules, *etc.*),
 - observation de la surface des particules (rugosité, perte de l'enrobage, *etc.*),
 - quantification/dégradation de l'enrobage à la surface des particules (rinçage, spectroscopie infrarouge, *etc.*)
 - mesure de la coulabilité et des densités apparentes (en machine *SLS* et en température, densité versée et tapée, indice de Carr),
 - analyse *DSC* (transition vitreuse, enthalpie de fusion),
 - répartition de la masse moléculaire (viscosimétrie, chromatographie d'exclusion stérique)
 - mesure des propriétés mécaniques/thermiques/chimiques optimales de la matière par injection ou moulage de la poudre (matière à 100 % recyclée ou mélangée avec la poudre neuve).

Généralement, les poudres utilisées une fois sont mélangées à de la poudre neuve en plus grande quantité afin de pouvoir être réutilisées. L'effet de ces mélanges est aussi à investiguer tout en gardant en tête que les propriétés qu'il faut contrôler en tout premier ordre sont les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques de la matière consolidée. Pour cela, il est nécessaire d'obtenir de la matière consolidée à partir des poutres plus ou moins affectées par le maintien en température. Le moyen le plus simple n'est pas de d'obtenir la matière consolidée par *SLS* mais dans un premier par un autre procédé, comme l'injection ou celui présenté en [3.1.2.2](#). En effet, l'utilisation d'un procédé plus robuste et mieux contrôlé thermiquement permet de s'affranchir dans un premier temps des effets de la consolidation par laser dans l'étude de la recyclabilité des poudres thermoplastiques.

2.8 Conclusion de l'analyse des poudres

L'analyse de l'état de l'art de la mise en œuvre de poudres thermoplastiques dans le cadre du *SLS* a permis la sélection de six poudres plus une poudre en PA12 servant de référence (PrimePart®, développée par EOS pour le *SLS*). Ces poudres appartiennent à la famille des *PAEK* et des polyamides et ont des tenues chimiques et physiques améliorées par rapport au PA12, Tableau 24 :

Poudre	PA12	PEEK	PEKK
T _g en °C	53	145-152	150-163
T _f en °C	184	338-346	275-366
E en MPa	1300	3500	4200
Contrainte au seuil de plasticité, σ_y en MPa	36,7	100-120	102
Elongation à la rupture, %	504,2	44-55	62,1

Tableau 24 : Bilan des propriétés thermiques et mécaniques des PA12, PEEK et PEKK

De plus, les *PAEK* ont une très bonne tenue à la présence d'hydrocarbures ou à l'eau, leur point faible étant leur sensibilité aux UV.

Morphologie des particules de poudre

Les premières analyses effectuées sur ces sept poudres sont centrées sur leur morphologie, Tableau 25 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_ A	PEEK_ B	PEEK_ C	PEKK_ A	PEKK_ B
Enrobage (C, SiO ₂ , TiO ₂ ...)	Oui	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui
Circularité moyenne	0,79	0,72	0,65	0,58	0,64	0,53	0,62
d ₅₀ (μm) (granulométrie laser)	58	43	20	61	95	69	77
d ₉₀ /d ₁₀ (granulométrie laser)	2,1	3,8	4,1	4,1	4,4	5,8	6,1
Masse volumique absolue (g.cm ⁻³)	1,051	1,113	1,330	1,327	1,296	1,312	-
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	-	1,74	14,2	3,98	22,15	2,86	-
Porosité interne (tomographie X)	-	-	-	-	non	-	oui

Tableau 25 : Bilan des propriétés morphologiques des poudres

Les analyses effectuées montrent l'effort fourni lors de la synthèse du PA12 (PrimePart) pour obtenir des particules avec une circularité élevée et une faible dispersion de la taille des particules. Il a aussi été montré qu'il n'est pas possible de déterminer la présence de porosité intraparticulaire par des mesures de la masse volumique absolue. Ces porosités sont en revanche observables par microtomographie X.

Absorption d'eau par les poudres

Les analyses du comportement des poudres à la présence d'eau montrent la cinétique rapide d'absorption d'eau par le PPA et ce jusqu'à un taux élevé (plus de 20000 ppm, soit plus de 2 %). Cette sensibilité du PPA est un frein à l'utilisation de cette poudre.

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
Taux d'humidité à la réception (ppm)	2800	6900	1400	1500	2400	3000	3300
Saturation -40°C – 70 % HR	-	>13000	1950	1950	2700	3550	1450
Temps de séchage à 50°C (h)	-	>120	20	20	20	20	20

Tableau 26 : Reprise en eau des poudres thermoplastiques de l'étude

Coulabilité des poudres

La dépose en machine sous forme de lits homogènes de toutes les poudres montrent que la présence d'enrobage est une condition nécessaire et suffisante pour étaler les poudres jusqu'au début de leur plage de fusion. L'influence de la morphologie des particules apparaît lors du réarrangement du milieu particulaire, Figure 52 :

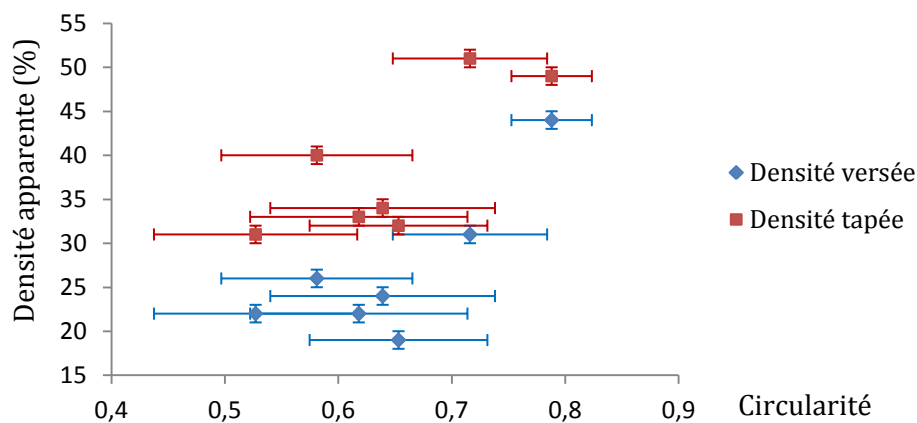


Figure 52 : Densité relative des poudres en fonction de la circularité de leurs particules (associées à leur variabilité et incertitude de mesure)

L'augmentation de la circularité tend à favoriser une densification du milieu, que ce soit lors du versement ou après tassement. À l'opposé, aucune influence de la circularité sur la coulabilité n'a pu être observée, de même pour le rapport d'élancement.

Les données d'étalement en machine montrent l'importance des phénomènes thermiques influençant la coulabilité des poudres. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de la température lors des mesures expérimentales de cette coulabilité. L'utilisation d'un tambour tournant régulé en température, permettant de faire des essais jusqu'à 400 °C, paraît être la meilleure voie d'investigation.

De plus, un phénomène de ségrégation est suspecté lors de l'étalement du PEKK_B. Il est donc important de contrôler l'homogénéité du lit de poudre : densité apparente et granulométrie.

Enfin, les températures maximales d'étalement pour chaque poudre sont les suivantes (le PPA ne peut pas être étalé en machine), Tableau 27 :

Poudre	PA12	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
Température maximale d'étalement (°C)	175	130	130	320	330	240

Tableau 27 : Température maximale d'étalement des différentes poudres

Propriétés thermiques des poudres

Les analyse *DSC* permettent d'établir les températures initiales et les pics de fusion, le nombre de forme(s) cristalline(s), la fenêtre de frittage et l'enthalpie de fusion. Ces données mettent en évidence que les deux *PEKK* présentent deux pics de fusion écartés de 13 et 22 °C. Cet écart peut présenter des difficultés lors de la mise en forme par *SLS*. Une autre particularité du *PEKK_B* est de ne pas recristalliser à partir de l'état liquide, avec une vitesse de refroidissement de 10 °C.min⁻¹. Tableau 28 :

Poudre	PA12	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A	PEKK_B
Température de transition vitreuse (°C)	53	145	150	152	150	163
Température initiale de fusion (T _{im} °C)	173	321	321	321	318	227
Température du 1 ^{er} pic de fusion (°C)	184	346	340	338	353	275
Température du 2 ^{ème} pic de fusion (°C)	-	-	-	-	366	299
Température finale de fusion (T _{fm} °C)	196	353	379	359	377	325
Fenêtre de frittage (°C)	37	42	43	54	37	∞
Enthalpie initiale de fusion (J/g)	102	53	75	40	44	-

Tableau 28 : Résumé des valeurs des températures et des enthalpies de fusion ainsi que les valeurs des fenêtres de frittage

Aptitude à la coalescence des poudres

Suivant la formule établie par Céline T. Bellehumeur [55] à partir du modèle de Frenkel, les temps de coalescence de chaque poudre ont été calculés, Tableau 28 :

Poudre	PA12	PPA	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	PEKK_A
Temps de coalescence à T _f +5 °C (s)	1,6	0,1	0,2	37	6	1,0
Temps de coalescence à T _f +100 °C (s)	0,2	-	0,02	3,2	0,32	-

Tableau 28 : Bilan des temps de coalescence des poudres

Compte tenu de sa viscosité, le *PEEK_B* présente une masse moléculaire élevée. Cette masse moléculaire élevée est un gage de propriétés mécaniques optimales, mais conduit à des temps de coalescence qui semblent rédhibitoires (près de 23 fois plus élevés que pour le PA12). À l'opposé, le *PEEK_A* a une masse moléculaire ainsi qu'une viscosité à l'état fondu faible. Ce qui lui permet de coalescer en théorie 16 fois plus rapidement que le PA12.

Recyclabilité du *PEKK_B*

Une analyse préliminaire de la recyclabilité permet d'observer la perte de l'enrobage de la poudre de *PEKK_A* après son passage en machine. Ce qui conduit à un important changement de sa densité versée et tapée. De même, le passage à haute température conduit à une augmentation de l'enthalpie de fusion et à une dégradation thermique de la poudre.

Les sept poudres de l'étude sont des thermoplastiques semi-cristallins et il aurait été intéressant de pouvoir étudier la mise en forme de composés amorphes tels que les poly(éther imide) (PEI), les polyamide-imides (PAI) ou encore les polyimides (PI). Ces matériaux amorphes présentent une transition vitreuse à 215 °C pour les PEI, vers 280 °C pour les PAI et jusqu'à 410 °C pour certains PI (transition de second ordre). Mais il n'a pas été possible de s'en procurer sous forme de poudre adaptée au *SLS*.

2.9 Références bibliographiques de l'analyse des poudres

- [1] Guérin Bernard. *Polyamides PA*. Techniques de l'Ingénieur, Matières thermoplastiques : monographies, 1994, référence A3360
- [2] Carin Aurélien. *Étude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en polyamides 12*. Sous la direction de Jean-Marc-Haudin, Nice Sophia Antipolis, Mines ParisTech, 28 Novembre 2005
- [3] Cojazzi Gianna, Fichera A., Garbuglio C., Malta V., Zannetti. *The Crystal Structure of Polylauryllactam (Nylon 12)*. Die Makromolekulare Chemie, Volume 168, Issue 1, Juillet 1973, p. 289-301
- [4] Northolt M.G., Tabor B.J., Van Aartsen J.J.. *Polymorphism in Nylon 12*. Journal of Science Part A-2: Polymer Physics, Volume 10, Issue 1, Janvier 1972, p 191-192
- [5] Inoue Kazuo, Hoshino Sadao. *Crystal structure of Nylon 12*. Journal of polymer Science: Polymer Physics Edition, Volume 11, Issue 6, Juin 1973, p. 1077-1089
- [6] Owen A.J., Kollross P.. *A note on the crystal structure of nylon-12*. Polymer communications, Volume 24, numéro 10, 1983, p. 303-306
- [7] Dechant J.. *Polymer handbook. 3rd edition. J. BRANDRUP and E. H. IMMERGUT (editors). ISBN 0-471-81244-7. New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore: John Wiley & Sons 1989. Cloth bond, ca. 1850 pages, £ 115.00, \$175.00*. Acta Polymerica, 1990
- [8] Gogolewski S., K. Czerniawska, M. Gasiorek. *Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides, Nylon 12 (polylaurolactam)*. Colloid & Polymer Science, Volume 258, Issue 10, Octobre 1980, p. 1130-1136
- [9] Bhattacharyya Arup R, Petra Pötschke, Mahmoud Abdel-Goad, Dieter Fischer. *Effect of encapsulated SWNT on the mechanical properties of melt mixed PA12/SWNT composites*. Chemical Physics Letters, Volume 392, Issues 1–3, 1 July 2004, Pages 28-33
- [10] Iannelli Pio. *Molecular structure refinement of poly(aryl ether ether ketone) by means of the whole fiber x-ray diffraction pattern analysis*. Macromolecules., volume 26, 1993, p. 2309-2314
- [11] Giants T.W.. *Crystallinity and Dielectric Properties of PEEK, Poly(ether ether ketone)*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Volume 1, Numéro 6, 1994, p. 991-999
- [12] Hay J. N., Kemmish d. J., Langford J. I., Rae A. I. M.. *The Structure of Crystalline PEEK*. Polymer communications, volume 25, numéro 6, 1984, p 175-178
- [13] Célia Nicodeau. *Modélisation du soudage en continu de composites à matrice thermoplastique*. Sous la direction de Verdu J. et Regnier G., Paris, Arts et Métiers ParisTech, 2005
- [14] Peggy Cebe, Su-Don Hong. *Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone)*. Polymer, Volume 27, Issue 8, August 1986, p. 1183–1192
- [15] Lampman Steve. *Characterization and Failure Analysis of Plastics*. ASM International, 2003, 482 pages
- [16] Rosato V Dominick, Rosato v. Donald, Rosato V Matthem. *Plastic Product Material & Process Selection*. Elsevier, 4 Août 2004, 618 pages
- [17] Beck H. N.. *Solubility characteristics of poly(etheretherketone) and poly(phenylene sulfide)*. Journal of Applied Polymer Science, Volume 45, Issue 8, 15 July 1992, p. 1361-1366
- [18] Bishop Matthew T., Karasz Franck E., Russo Paul S., Langley Kenneth H. *Solubility and properties of a poly(aryl ether ketone) in strong acids*. Macromolecules, Volume 18, Janvier 1985, p. 86-93

-
- [19] Xu J, Zhang Z, Xiong X, Zeng H.. *A new solvent for poly(ether ether ketone)*. Polymer, Volume 33, Issue 20, 1992, p. 4432-4434
 - [20] D.F. Williams, A. McNamara, R.M. Turner. *Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications*. Journal of Material Science Letters 6, 1987, p. 188-190
 - [21] Rae P.J., Brown E.N., Orler E.B.. *The mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response: strains under quasi-static compressive loading*. Polymer, Volume 48, Issue 2, 12 January 2007, p. 598-615
 - [22] Hay H, Kemmish DJ. *Thermal decomposition of poly(aryl ether ether ketones)*. Polymer. 1987 ; 28:2047
 - [23] Day M., Cooney J.D., Wiles D.M.. *The thermal stability of poly(aryl-ether-ether-ketone) as assessed by thermogravimetry*. Journal of Applied Polymer Science, Volume 38, Issue 2, 20 juillet 1989, p. 323-337
 - [24] Day M., Sally D., Wiles D.M.. *Thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) : Experimental evaluation of crosslinking reactions*. Journal of Applied Polymer Science, Volume 40, Issue 9-10, 5-20 novembre 1990, p. 1615-1625
 - [25] Jonas A, Legras R. *Thermal stability and crystallization of poly(aryl ether ether ketone)*. Polymer, 32(15), 1991, p. 2691-2706
 - [26] Cole K. C., Casella I. G.. *Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Thermal Degradation in Films of Poly(Ether Ether Ketone)*. Thermochimica Acta, volume 211, 1992, p 209-228
 - [27] Gardner KennCorwin H., Hsiao Benjamin S., Matheson Robert R., Wood Barbara A.. *Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone)*. Polymer, Volume 33, Issue 12, 1992, p. 2483-2495
 - [28] Münstedt H., Zeiner H.. *Polyaryletherketone-Neue Möglichkeiten für Thermoplaste*. Kunststoffe, volume 79, numéro 10, 1989, p. 993-996
 - [29] Gardner K. H., Hsiao B., Matherson R. R., Wood R. R.. *Structure, Crystallization and Morphology of Poly(aryl ether ketone ketones)*. Polymer, Volume 33, 1992, p. 2483-2495
 - [30] Hsiao B., Gardner K. H., Cheng S. Z. D.. *Crystallization of Poly(aryl ether ketone ketone) PEKK Copolymers Containing Terephthalate/Isophthalate Moieties*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Volume 32, Issue 16, Decembre 1994, p. 2585-2594
 - [32] Sauer Bryan B., Hsiao Benjamin S., Faron Katherine L.. *Miscibility and Phase Properties of Poly(aryl Ether Ketones) with Three High Temperature All Aromatic Thermoplastic Polyimides*. Polymer, volume 37, issue 3, Février 1996, p. 445-453
 - [33] Ho Rong-Ming, Stephen Z. D. Cheng , Benjamin S. Hsiao , Kenncorwin H. Gardner. *Crystal Morphology and Phase Identifications in Poly(aryl ether ketone)s and Their Copolymers. 1. Polymorphism in PEKK*. Macromolecules, 1994, 27 (8), pp 2136-2140
 - [34] Liu Tianxi, Wang Shanger, Zhishen Mo, Zhang Hongfang. *Crystal Structure and Drawing-Induced Polymorphism in Poly(aryl ether ether ketone)*. IV. Journal of Applied Polymer Science, Volume 73, Issue 2, 11 juillet 1999, p. 237-243
 - [35] Daoji Gan, Wenjing Cao, Caisheng Song, Zhijian Wang. *Mechanical properties and morphologies of poly(ether ketone ketone)/glass fibers/mica ternary composites*. Materials Letters, Volume 51, Issue 2, October 2001, Pages 120-124
 - [36] Fink Bruce K., Gillespie John W., Jr., Ersoy Nuri B.. *Thermal degradation effects on consolidation and bonding in the termoplastic Fiber-Placement Process*. Army Research Laboratory, June 2000
 - [37] ISO 13322-1:2004 : *Analyse granulométrique - Méthodes par analyse d'images - Partie 1: méthodes par analyse d'images statiques*
-

-
- [38] Bouwman Anneke M., Jaap C. Bosma, Pieter Vonk, J.(Hans) A. Wesselingh, Henderik W. Frijlink. *Which shape factor(s) best describe granules?* Powder Technology, Volume 146, Issues 1–2, 30 August 2004, Pages 66–72
 - [39] Wu Souheng. Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion. The Journal of Adhesion, Volume 5, Issue 1, 1973, p. 39–55
 - [40] Fowkes F. M.. *Determination of interfacial tensions contact angles and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces.* Journal of Physical Chemistry, 1962, 66(2), p. 382-382
 - [41] Good Robert J., Girifalco L. A.. *A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data.* Journal of Physical Chemistry, 1960, 64 (5), p. 561–565
 - [42] Verdu Jacques. *Action de l'eau sur les plastiques.* Techniques de l'ingénieur, Plastiques et composites, Référence AM3165
 - [43] Stober E. J., Seferis J. C., Keenan. J. D.. *Characterization and Exposure of Poly ether ether ketone (PEEK) to Fluid Environments.* Polymer. Volume 25, Issue 12, Decembre 1984, p. 1845-1852
 - [44] Coulomb Charles. *Essai sur une application des règles de maximis et minimis à quelques problèmes de statique, relatifs à l'architecture, avec 2 planches.* Mémoires de mathématiques et de physique présentés à l'Académie royale des sciences par divers savants, et lus sans ses assemblées, Vol. 7, p. 343-382, en 1773, imprimé en 1776
 - [45] Felix Gwenaelle. *Ecoulements de milieux granulaires en tambour tournant. Étude de quelques transitions de régime. Application à la ségrégation.* Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2002
 - [46] NF T73-008 : *Poudres et granulés, Mesurage de l'angle de talus d'éboulement.* Septembre 1978,
 - [47] Lubert Mylène. *Aptitude à l'Ecoulement d'un Milieu Granulaire : Exploitation des Instabilités de Cisaillement et Evaluation du Vieillissement.* Ecole des Mines d'Albi, France, 2000
 - [48] Norme NF EN ISO 3953 : *Poudres métalliques, Détermination de la masse volumique après tassement*
 - [49] Carr R. L.. *Evaluating flow properties of solids.* Chem. Eng. 72, 1965, p. 163–168
 - [50] Hausner H. H.. *Friction conditions in a mass of metal powder.* International Journal of Powder Metallurgy, Volume 3, 1967, p. 7–13.
 - [51] Kawakita K., Lüdde K-H.. *Some consideration on powder Compression Equations.* Powder Technology. Volume 4, Issue 2, January 1971, p. 61-68
 - [52] Conesa C., Saleh H., Thomas A., Guigon P., Guillot N.. *Characterization of Flow Properties of Powder Coatings Used in the Automotive Industry.* Kona Powder And Particle, Numéro 22, 2004, p. 94-106
 - [53] Yamashiro M., Yuasa Y.. *An experimental study on the relationship between compressibility, fluidity, and cohesion of powder solids at small tapping numbers.* Powder Technology, Volume 34, Issue 2, Mars-Avril 1983, p. 225-231
 - [54] Frenkel J.. *Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension.* Journal of Physics, Volume 16, 24 January 1945, p. 385-391
 - [55] Bellehumeur T. Céline. *Polymer sintering and its role in rotating molding.* Sous la direction du Dr. John Vlachopoulos, McMaster University, Hamilton, Ontario, 1997
 - [56] Defauchy Denis. *Simulation du procédé de fabrication directe de pièces thermoplastiques par fusion laser de poudre.* Sous la direction de Regnier Gilles et Patrice Peyre, Paris, Arts et Métiers ParisTech, 2013
-

-
- [57] Doi Masao, Edwards S. F.. *Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1. -Brownian motion in the equilibrium state*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, Volume 74, 1978, p. 1789-1801
- [58] Flory P. J.. Tensile strength in relation to molecular weight of high polymers. Journal of the american chemical society, 1945, 67 (11), p. 2048-2050
- [59] Peterlin A.. *Structure model of mechanical properties and failuer of crystalline polymer solids fibrous structure*. International Journal of Fracture, Volume 11, Number 5, Octobre 1975, p. 761-780
- [60] Shurkov S. N., Abasov S.. Vysokomol. Soedin., 3, 441 (1961)
- [61] Smith Paul, Lemstra Piet J., Pijpers P. L. Jacques. *Tensile strength of highly oriented polyethylene. II. Effect of molecular weight distribution*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, vol. 20, issue 12, p. 2229-2241
- [62] Nunes Ronald W., Martin John R., Johnson Julian F.. *Influence of molecular weight and molecular weight distribution on mechanical properties of polymers*. Polymer Engineering & Science Volume 22, Issue 4, pages 205–228, March 1982
- [63] Fox T.G. Flory P.J. *Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene*. Journal of Applied Physics, Volume 21, 1950, p. 581–591

CHAPITRE 3 : CONSOLIDATION DES POUDRES POLYMERES PAR SLS

La caractérisation des poudres a été abordée dans le chapitre précédent avec pour objectif de mieux comprendre leurs comportements lors de la fabrication additive par laser. Ce troisième chapitre est maintenant consacré à l'étude de la matière consolidée après passage du faisceau laser. Cette étude se décompose en trois parties.

La première partie est l'analyse de matériaux existants commercialement sous forme de pièces obtenues par fabrication additive thermoplastique et plus spécifiquement un *PAEK* et un *PA12* (les propriétés de la poudre d'apport en *PA12* ont déjà été exposées au chapitre précédent).

Dans la deuxième partie, la consolidation des cinq poudres du projet en *PEEK* et *PEKK* est détaillée. Un accent est mis sur l'étude d'un ou plusieurs cas particulier(s) observé(s) pendant ces travaux.

Pour finir, différents traitements thermiques ont été mis au point afin d'augmenter la résistance mécanique des matériaux consolidés par *SLS* et confirmer les hypothèses émises quant à l'origine de l'anisotropie des pièces fabriquées par *SLS*.

CHAPITRE 3 : CONSOLIDATION DES POUDRES POLYMERES PAR SLS.....	131
3.1 Stratégie d'étude du procédé et caractérisation de la matière consolidée	133
3.1.1 Stratégie de l'étude	133
3.1.2 Référence de la tenue mécanique des matériaux de l'étude	133
3.1.2.2 Fabrication des éprouvettes dans le plan XY ou XZ et estimation de leur qualité..	134
3.1.2.3 Fabrication des éprouvettes dans le sens Z et estimation de leur qualité.....	136
3.1.3 Méthodes d'analyse et d'observation	136
3.1.3.1 Phases amorphes et cristallines	136
3.1.3.2 État de surface.....	137
3.1.3.3 Porosité	137
3.1.3.4 Propriétés mécaniques.....	140
3.1.3 Conclusion : stratégie de l'étude.....	142
3.2 Matériaux de référence : PA12 et PAEK.....	143
3.2.1 Polyamide 12 consolidé par laser	143
3.2.1.1 Phases amorphes et cristallines	143
3.2.1.2 Porosité et rugosité	148
3.2.1.3 Propriétés mécaniques.....	153
3.2.1.3.1 Variabilité des propriétés mécaniques.....	153
3.2.1.3.2 Effet de l'état de surface sur la tenue mécanique	156
3.2.1.3.3 Anisotropie des propriétés mécaniques	157
3.2.1.4 Bilan	159
3.2.2 EOS PEEK HP3® consolidé par laser	160
3.2.2.1 Phases amorphes et cristallines	161
3.2.2.2 Microdureté.....	163
3.2.2.3 Porosité et rugosité	164
3.2.2.4 Propriétés mécaniques.....	165
3.2.2.5 Bilan	168
3.3 Matériaux de l'étude : PEEK et PEKK	171
3.3.1 Mise en forme des PEEKs	171
3.3.1.1 Cas du PEEK_A.....	171
3.3.1.2 Cas du PEEK_B	177
3.3.1.3 Cas du PEEK_C	178
3.3.2 Mise en forme des PEKKs.....	183

3.3.2.1	Cas du <i>PEKK_A</i>	183
3.3.2.2	Cas du <i>PEKK_B</i>	185
3.3.3	<i>Conclusion de la consolidation des poudres en PEEK et PEKK</i>	187
3.4	Augmentation de la tenue mécanique des matériaux consolidés par SLS	190
3.4.1	<i>Mécanismes d'auto-adhésion des thermoplastiques semi-cristallins</i>	190
3.4.2	<i>Déroulement et résultats des traitements thermiques</i>	192
3.4.3	<i>Bilan de la post-consolidation</i>	196
3.5	Conclusion sur la mise en forme des thermoplastiques par SLS	198
3.6	Références bibliographiques de l'analyse de la matière consolidée	200

3.1 Stratégie d'étude du procédé et caractérisation de la matière consolidée

Il a été souligné, dans le premier chapitre, que la recherche des paramètres de fabrication additive pour une nouvelle poudre est une étape clé. Néanmoins, nous n'avons pas pu, dans le cadre de ce projet, étudier les influences des différents paramètres du procédé *SLS* permettant de mettre en œuvre les différentes poudres de thermoplastique, cette tâche étant dévolue à un autre partenaire du projet. Ainsi, les efforts ont été focalisés sur une meilleure compréhension du lien entre les microstructures et les propriétés mécaniques des matières consolidées. Cette première partie a pour but de présenter la méthode et les moyens mis en œuvre pour l'étude de la matière consolidée.

3.1.1 Stratégie de l'étude

L'étude de l'influence des paramètres du procédé est largement abordée dans la littérature. Cette étape est incontournable et reste l'une des étapes les plus consommatrices en temps pour le développement de pièces en nouvelles matières toujours plus performantes. C'est pourquoi la littérature présente un panel d'approches variées faisant appel à des outils mathématiques ou de simulations évolués (voir [1.2.3.3](#)).

Dans le cadre de cette étude, et par la force des choses, nous nous sommes situés dans le cas où nous n'avions accès qu'en partie aux différents jeux de paramètres utilisés. Ces contraintes ne nous ont pas permis de réaliser une étude paramétrique telle que celle présentée ci-dessus. Cette difficulté, associée au temps qui fut nécessaire à l'obtention de la matière consolidée sans défaut macroscopique, a directement piloté notre stratégie d'étude.

3.1.2 Référence de la tenue mécanique des matériaux de l'étude

Une stratégie d'étude de la matière consolidée a été mise en place afin d'en tirer le maximum d'informations et d'être le plus pertinent pour conseiller les partenaires du projet : étude de la matière consolidée par *SLS* commercialement, puis des éprouvettes fabriquées dans le plan XY ou XZ (par les partenaires), et enfin dans la direction Z.

3.1.2.1 Étude de la consolidation de la matière disponible commercialement

Dans un premier temps, nous avons consacré nos efforts à l'étude de la consolidation de la matière existante actuellement sur le marché :

- PA12 (poudre PrimePart® étudiée dans le chapitre précédent et mise en forme par plusieurs sociétés avec différents types de machines).
- EOS *PEEK* HP3® (poudre fabriquée par la société *EOS GmbH Electro Optical Systems* et mise en forme dans un système EOSINT P 800 provenant de la même société).

Cette première partie comprend une analyse, la plus exhaustive possible, des microstructures et des propriétés mécaniques des pièces en PA12 et PAEK fabriquées par SLS.

Il a ainsi été clairement démontré que se concentrer sur la diminution de la porosité, comme c'est le cas dans plusieurs études présentées dans le chapitre 1, ne constitue pas un facteur de qualité nécessaire et suffisant pour optimiser les propriétés mécaniques des matériaux consolidés. En effet, il sera montré que les propriétés mécaniques des pièces en PA12 ou PAEK dépendent essentiellement de la qualité du soudage inter-couche, de la sensibilité des matériaux à l'entaille et de la porosité. Bien que la porosité soit mesurable directement, il n'a pas été possible de mesurer la qualité du soudage inter-couche autrement que par un essai de traction. Ainsi, la seule réponse pertinente que nous avons pu identifier afin d'évaluer la résistance de la matière consolidée par SLS est la résistance mécanique à la traction des éprouvettes fabriquées dans le plan XY ou XZ (au plateau de fabrication) et selon l'axe Z de la fabrication :

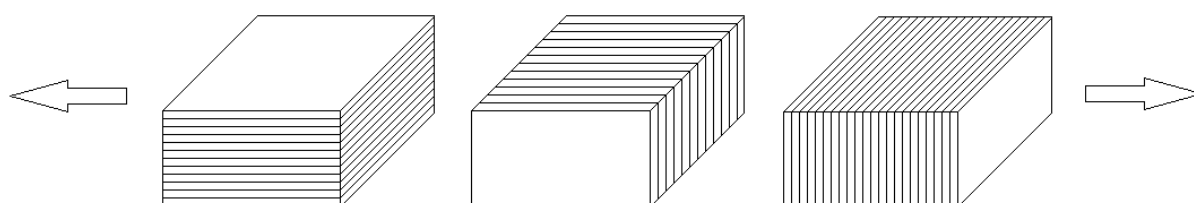


Figure 1 : Traction suivant le plan XY (à gauche), XZ (au milieu) et suivant l'axe Z (à droite), les flèches représentent les directions de la sollicitation mécanique

3.1.2.2 Fabrication des éprouvettes dans le plan XY ou XZ

Ces éprouvettes ont été fabriquées tout d'abord dans le plan XY ou XZ afin de réussir à former des couches de matière consolidée de bonne qualité, c'est à dire ayant une contrainte à la rupture, un seuil d'écoulement avant la rupture (lorsque le polymère le permet) et un module d'élasticité élevés. Ce sens de fabrication XY ou XZ a été choisi en premier car le temps de fabrication et la consommation de poudre sont bien inférieurs au sens Z de fabrication.

Une fois les premières éprouvettes obtenues par SLS, la question s'est posée de savoir comment estimer que la contrainte à la rupture est élevée et surtout s'il est possible qu'elle soit plus élevée. Il est tout d'abord possible de trouver des informations dans la bibliographie pour les PEEK et les PA12 injectés ou extrudés (procédés de référence). Ces données indiquent que pour les PA12 la contrainte maximale au seuil d'écoulement est d'environ 38 MPa pour un module d'élasticité de 1300 MPa (données prises dans la littérature, [2.1](#)). De même, pour les PEEK injectés, la contrainte maximale au seuil d'écoulement est de l'ordre de 100 à 120 MPa (à l'ambiante) pour un module d'élasticité d'environ 3500 MPa. Mais il n'est pas possible, à l'aide seulement de la bibliographie, de savoir si les poudres de l'étude peuvent conduire à former des matériaux consolidés aux propriétés similaires. En effet, chaque PA12 ou PEEK est différent (répartition des masses moléculaires, adjuvant, plastifiant, enrobage, etc).

Pour connaître les possibilités de ces poudres, nous avons donc envisagé de les injecter, mais les quantités nécessaires pour pouvoir injecter une éprouvette sont trop importantes (relativement aux quantités disponibles). C'est pourquoi un moule de frittage a été conçu ayant la forme d'une éprouvette de traction, Figure 2 :

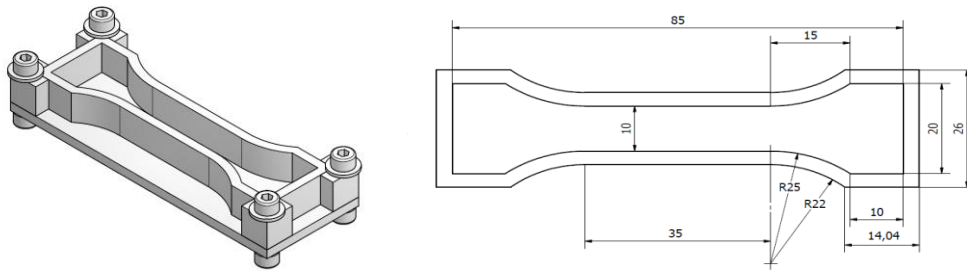


Figure 2 : Moule de fabrication des éprouvettes (modèle CAO)

Le but est de placer de la poudre à étudier à l'intérieur, à la compacter à la température ambiante (de 1,0 à 1,5 bar, c'est à dire de 0,1 à 0,15 MPa) et d'effectuer un traitement thermique (montée à 400 °C à 10 °C.min⁻¹, plateau de 15 min, descente jusqu'à l'ambiante à 10 °C.min⁻¹). Le moule est poli afin d'éviter qu'il n'y ait adhérence entre l'acier et le polymère. Un produit anti-adhésion est appliqué sur la surface du moule.

Malgré l'adhérence et les dilatations relatives entre le *PEEK* et le moule en acier quelques éprouvettes ont été obtenues. Ces éprouvettes présentent soit de la porosité à cœur, soit aucune porosité, Figure 3 :

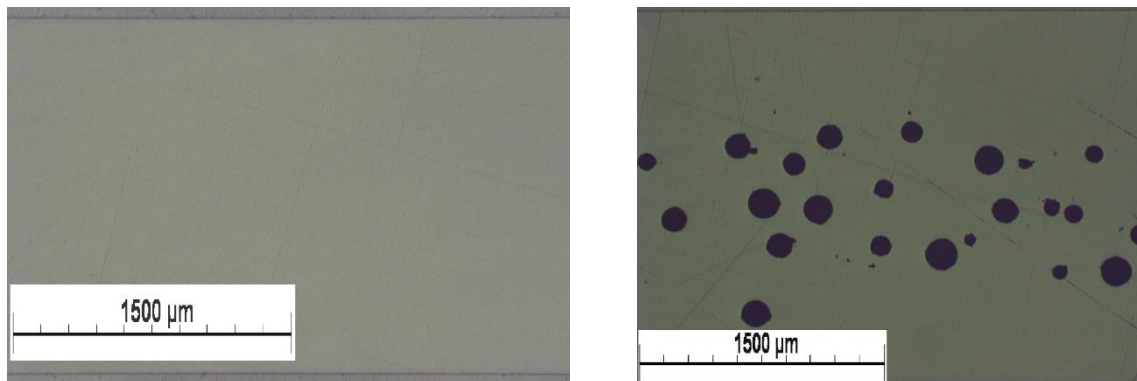


Figure 3 : Porosité dans l'éprouvette de *PEEK* frittée dans un moule (la gravité est dirigée du haut vers le bas des images)

Il est donc possible d'étudier la densification et la consolidation de poudre thermoplastique par ce moyen. Pour cela il faut faire varier :

- la poudre,
- l'épaisseur du lit de poudre déposé dans le moule,
- la densité du lit de poudre placé dans le moule (entre $D_{\text{versé}}$ et $D_{\text{tapée}}$ voire $D_{\text{compactée}}$ comme nous avons pu le faire à l'aide d'une pression de 0,1 à 0,15 MPa),
- la vitesse de montée et descente en température (il est possible de placer le moule directement dans un four déjà monté en température afin de mieux contrôler le temps de maintien),
- la ou les température(s) du ou des palier(s),
- les temps de maintien en température,
- le gaz de protection.

Ce montage assez simple peut aussi permettre d'étudier l'influence d'un passage en machine sur le comportement de la poudre à la consolidation.

De même, il est possible de valider expérimentalement le temps de coalescence présenté dans le chapitre 2 ([2.6.3](#)). Il est même envisageable d'étudier l'influence de la cristallinité et/ou de la porosité.

Malgré ces quelques résultats encourageants, et par manque de temps, cette voie n'a pas été suivie et les contraintes affichées dans la bibliographie ont servi de base de comparaison.

3.1.2.3 Fabrication des éprouvettes dans le sens Z

Une fois que des couches fondues dans le plan XY avec de « bonnes » propriétés mécaniques ont réussi à être obtenues, des essais de consolidation sont réalisés afin d'obtenir des éprouvettes de bonne qualité matière dans le sens de fabrication (Z) de bonne qualité matière.

Cette méthode de fabrication, associée à une observation approfondie des microstructures, a donc été appliquée aux cinq poudres du projet.

3.1.3 Méthodes d'analyse et d'observation

Afin de comprendre et relier les propriétés mécaniques avec les microstructures observées et les mécanismes de consolidation des matériaux polymères, un ensemble de moyens et de techniques ont été spécifiquement mis en place, notamment concernant l'observation des différentes phases (amorphes et cristallines), de l'état de surface, de la porosité ou encore des propriétés mécaniques.

3.1.3.1 Phases amorphes et cristallines

Des liens directs entre les propriétés microstructurales et les propriétés mécaniques sont fréquemment exposés dans la littérature [1] [2] [3], et notamment au regard de la porosité, de la cristallinité ou de la fraction de particules fondues (Cf. paragraphe [1.2.3.1](#) et [1.2.3.2](#)).

La fraction cristalline a donc été déterminée par analyse thermique différentielle et suivant la même procédure que pour les poudres ([2.5.1](#)). On a alors tenté de relier la fraction de phase cristalline à la vitesse de refroidissement lors du procédé *SLS* et donc aux paramètres opératoires, c'est-à-dire la température du bac de fabrication, la taille de la pièce ou la puissance laser par exemple. Rappelons à cet effet que les édifices cristallins ont une tenue mécanique, à la température ambiante et à plus haute température, plus importante que la phase amorphe.

Il a aussi été entrepris de quantifier le degré de particules fondues à partir des thermogrammes *DSC* et d'observations en microscopie optique et électronique des microstructures.

Dans la mesure du possible, une observation de la taille des sphérolites a été réalisée par cryo-fractographie. Pour ce faire, un échantillon de matière consolidée est plongé dans l'azote liquide durant quelques minutes (une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires abaisse considérablement la résilience du polymère) puis est cassé en flexion de manière contrôlée. La surface de rupture est alors observée au microscope électronique à balayage.

3.1.3.2 État de surface

La première constatation que l'on peut faire après fabrication des pièces est qu'elles ont un aspect rugueux aussi bien visuellement qu'au toucher, Figure 4 :



Figure 4 : Photographie d'une éprouvette fabriquée à 45°

Il a été entrepris de mesurer cette rugosité, puis d'essayer de la mettre en lien avec les paramètres du procédé (granulométrie de la poudre, largeur du pic de fusion, *etc.*) et *in fine* avec la résistance mécanique des pièces consolidées. La technique utilisée est la profilométrie sans contact en trois dimensions réalisée à l'aide de l'Altisurf© 500, Figure 5 :

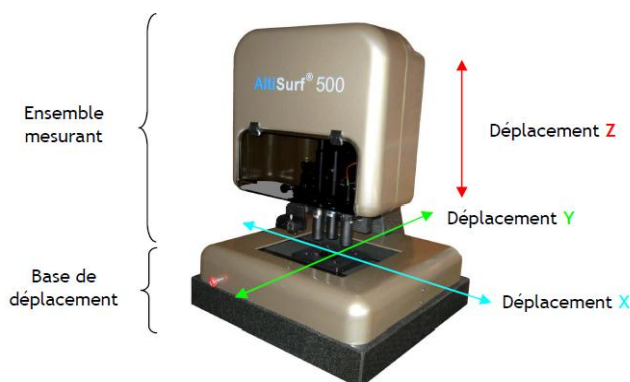


Figure 5 : Photographie du profilomètre optique trois dimensions Altisurf© 500 utilisé pour les mesures de la rugosité des pièces consolidées

Le principe du profilomètre 3D est de placer un échantillon sur une surface de référence et de mesurer l'altitude en chaque point de la surface supérieure de l'échantillon. Afin de mesurer précisément cette altitude, le principe de l'aberration chromatique est utilisé, c'est à dire la propriété que possède une lentille de focaliser différentes longueurs d'ondes en des points différents de l'axe optique : c'est l'aberration chromatique axiale.

3.1.3.3 Porosité

Un nombre important de publications, dans le cas de la consolidation de poudres par laser, traite du lien entre porosité et propriétés mécaniques. S. Dupin *et al.* traitent plus particulièrement du lien entre porosité, cristallinité et propriétés mécaniques [4]. Mais qu'entend-on par porosité ? La porosité est définie comme étant le rapport du volume des phases non solides (liquide, gaz, vide) par le volume total de l'échantillon. Mais la connaissance

de cette fraction volumique ne suffit pas à définir complètement un milieu poreux et surtout ne permet pas de faire le lien avec la résistance mécanique.

En effet, une même fraction volumique de gaz dans un matériau peut avoir des conséquences très différentes selon la morphologie et la topologie des pores. Par exemple, l'incidence sur la tenue mécanique sera différente si les pores sont sphériques, de relativement petites tailles, dispersés uniformément dans le solide et sans connectivité par rapport à des pores connectés et formant une cavité élançée dans le plan orthogonal à la contrainte, Figure 6 :

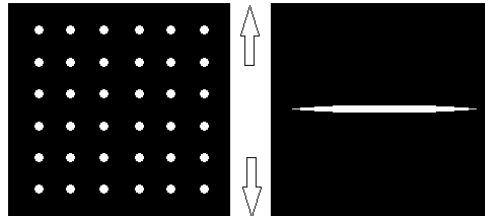


Figure 6 : Représentation en deux dimensions de deux topologies de pores ayant des conséquences différentes sur la tenue mécanique dans le sens des flèches

Dans le cas de gauche de la Figure 5, les pores sont moins néfastes mécaniquement que dans le cas de droite.

De même, la topologie des pores a une importance non négligeable. Weck et Wilkinson ont ainsi montré que pour une même fraction volumique de pores et pour une même taille, la résistance d'une tôle d'alliage d'aluminium 5052 est dépendante de la disposition des cavités [5], Figure 7 et 8 :

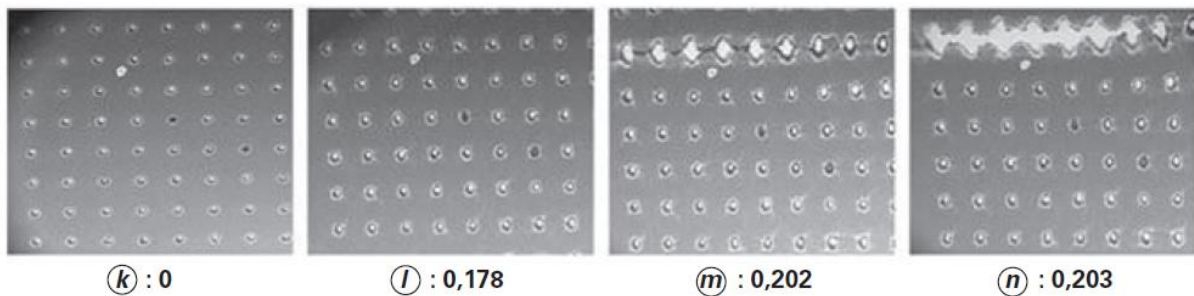


Figure 7 : Images MEB in situ de la déformation d'une tôle d'aluminium 5052 contenant un réseau de cavités orienté à 90° de l'axe de traction, en fonction de la déformation imposée aux extrémités de l'éprouvette (l'axe de traction est verticale) d'après [5]

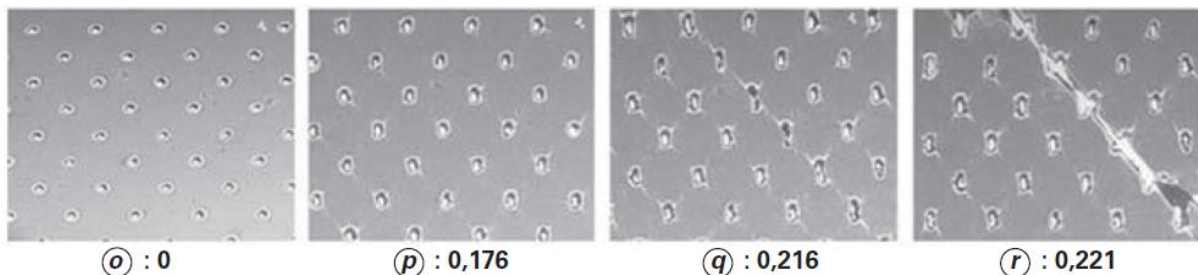


Figure 8 : Images MEB in situ de la déformation d'une tôle d'aluminium 5052 contenant un réseau de cavités orienté à 45° de l'axe de traction, en fonction de la déformation imposée aux extrémités de l'éprouvette (l'axe de traction est verticale) d'après [5]

La différence de déformation à la rupture, pour une porosité et une morphologie des trous identiques, atteint ici 9 %. Cette différence de topologie est minime par rapport à une répartition

alignés des pores suivant un plan. C'est pourquoi, afin de définir un milieu poreux, d'autres grandeurs sont nécessaires telle que la surface spécifique par exemple (qui représente la surface du milieu solide en contact avec le milieu environnant).

Nous ne nous sommes pas attachés dans cette étude à décrire entièrement les milieux poreux formés à la suite de la consolidation par SLS des matériaux. Néanmoins, nous nous sommes largement appuyés sur des observations en microscopie optique et électronique associées à des techniques d'analyse d'images pour décrire les différentes porosités observées, Figure 9 :

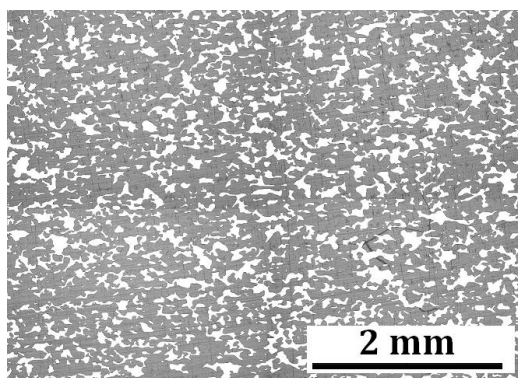


Figure 9 : PEEK_B observé après découpe, polissage et traitement de l'image (les pores apparaissent en blanc), l'axe Z de fabrication est vertical

Pour cela, les échantillons sont découpés, enrobés dans une résine époxyde polymérisant à l'ambiante pendant 24 h puis polis (d'un grain 600 à un grain 2000) et finis à l'OPS (l'OPS est une suspension à base de silice colloïdale avec un pH de 9,8 et une taille de grains d'environ 0,04 μm). Les échantillons sont ensuite observés en microscopie optique en réflexion. Cette technique est rapide mais peut engendrer des déformations de la surface lors du polissage (appelé "beurrage").

Nous avons donc effectué une observation des surfaces rompues après refroidissement de l'échantillon à l'azote liquide afin de vérifier que les pores présentaient bien la même morphologie. De plus, les images en deux dimensions ne peuvent fournir une information sur la connectivité des pores. La connectivité peut avoir une grande importance dans le cas de l'étude des propriétés mécaniques des matériaux [6]. C'est pourquoi, nous avons complété l'observation en deux dimensions de la porosité par une observation à l'aide d'un microtomographe X qui permet d'obtenir la porosité en trois dimensions du milieu, Figure 10 :

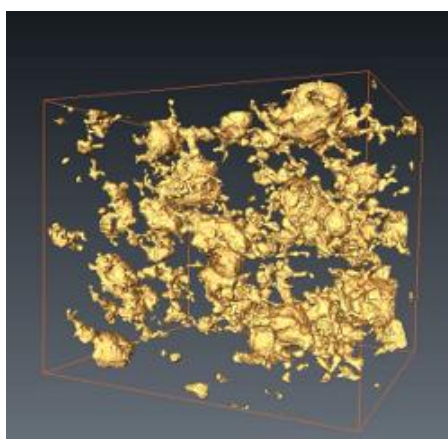


Figure 10 : PA12 observé en microtomographie X (le réseau poreux apparaît en jaune)

3.1.3.4 Propriétés mécaniques

Nous avons montré que les microstructures des matériaux obtenus par *SLS* étaient isotrope transverse, c'est-à-dire invariante par changement de direction obtenu par rotation autour d'un axe privilégié (l'axe de fabrication, appelé axe Z). Cette anisotropie suivant l'axe Z est visible à l'œil nu, Figure 11 :

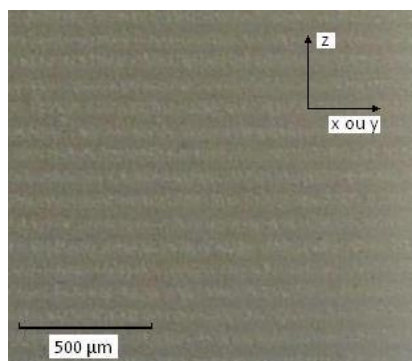


Figure 11 : Photographie de la surface du PrimePart® consolidé et repère local de fabrication associé : les lignes observables matérialisent les couches de poudre consolidée

On associe donc au matériau consolidé un repère orthonormé global noté X,Y,Z. Les directions principales définies correspondent respectivement au sens orthogonal aux couches (axe de fabrication Z) et au plan des couches (X,Y).

La liberté dans le choix des formes réalisables par fabrication directe nous permet d'utiliser n'importe quelle géométrie d'éprouvette afin de déterminer la tenue mécanique de la matière. Le choix s'est porté en référence à la norme NF EN ISO 527 : « *Plastiques - Détermination des propriétés en traction* »[7]. En ce qui concerne le PA12, la géométrie 1A a été sélectionnée car le faible coût de la poudre permet de réaliser les éprouvettes à plus gros volume.

En ce qui concerne le *PAEK* et afin de limiter l'utilisation des machines de fabrication et la quantité de matière, une éprouvette a été spécialement dimensionnée. Les impératifs étaient de diminuer le volume des éprouvettes tout en ayant une zone utile de 25 mm de longueur (encore appelée longueur de jauge), afin de pouvoir positionner les capteurs de déplacement, et surtout d'avoir des contraintes homogènes et unidirectionnelles dans cette zone utile. Pour cela une nouvelle géométrie d'éprouvette a été créée, son volume est de 4,4 cm³ contre 7,8 cm³ pour l'ISO 527 type 1A, Figure 12 :

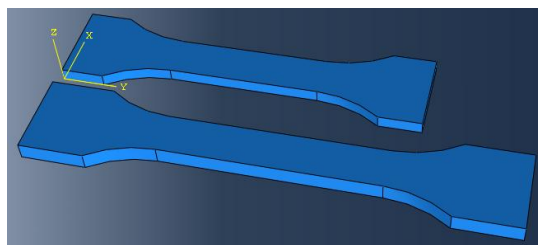


Figure 12 : Éprouvette ISO 527 Type 1A (celle ayant les plus grandes dimensions) et éprouvette redessinée pour la consolidation par *SLS* des poudres en *PAEK*

Comme montré précédemment, les matériaux fabriqués par fusion laser ont un état de surface "rugueux". En effet, pour le PrimePart® le R_a (rugosité arithmétique) est de 25 µm et le S_a (hauteur arithmétique moyenne de la surface) de 34 µm. Il a donc été choisi dans un premier temps d'effectuer les essais mécaniques sur les éprouvettes brutes de fabrication afin de

prendre en compte les effets de cet état de surface sur le comportement mécanique des éprouvettes.

Les thermoplastiques pouvant être sensibles à la reprise d'humidité, et plus particulièrement le PA12, les éprouvettes ont toutes été stockées à l'étuve (20 °C - 0 % d'humidité).

Les essais de traction ont été effectués sur une machine de traction Instron® équipée d'une cellule Kyowa® de 500 daN. Une enceinte climatique peut être insérée comprenant les mors de la machine pour maintenir l'éprouvette à des températures allant de -60 °C à 200 °C. Enfin, les mesures des déformations longitudinales et transverses s'effectuent par deux extensomètres à couteaux, Figure 13 :



Figure 13 : Éprouvette ISO 527 Type 1A placée entre les deux mors de la machine de traction avec son enceinte climatique (à gauche) et les extensomètres à couteaux placés sur cette même éprouvette (à droite)

Après étalonnage du capteur longitudinal, nous pouvons estimer sa précision à $\pm 10 \mu\text{m}$, soit 0,04 % pour une base de mesure de 24,5 mm. Une erreur systématique de mesure de la longueur de jauge, $L_0 = 24,5 \text{ mm}$, vient s'ajouter à cette imprécision de mesure. Nous pouvons estimer que cette erreur systématique reste inférieure à 200 μm soit inférieure à 1 %. L'étalonnage du capteur transverse est quant à lui plus sujet à cette erreur systématique. En effet, étant donné une base de mesure de 3 mm, soit 8 fois plus petite que la base de mesure précédente, une erreur de 200 μm (soit environ 7 %) peut être commise pour la même précision que le capteur longitudinal.

Pour ce chapitre, et compte tenu des taux de déformations étudiés, les contraintes et les déformations nominales sont préférentiellement indiquées. Ainsi la contrainte subie par le matériau R est calculée par la formule $R = F/S_0$, avec F la force mesurée par l'appareil de traction et S_0 la section initiale de l'éprouvette ($S_0 = \text{largeur initiale} \times \text{épaisseur initiale} \approx 10 \times 4 = 40 \text{ mm}^2$ pour les géométries d'éprouvette sélectionnées). De même, la déformation longitudinale A est calculée à l'aide de la formule $A = \Delta L/L_0$ (avec ΔL la variation de longueur entre les deux couteaux et L_0 la longueur initiale entre les deux couteaux).

3.1.3 Conclusion : stratégie de l'étude

Il n'a pas été possible d'effectuer une étude paramétrique de la consolidation par *SLS* d'une ou plusieurs poudres. L'étude a donc été dirigée vers une meilleure compréhension des mécanismes microstructuraux assurant la tenue mécanique des pièces fabriquées. Ces mécanismes microstructuraux sont en lien direct avec le procédé et surtout la tenue mécanique.

La stratégie est donc, dans un premier temps, de décrire précisément la micro et la macrostructure des matériaux consolidés. Par microstructure, on entend la caractérisation des phases amorphes et cristallines (T_g , T_i , fractions, taille des sphérolites, *etc.*). Et par macrostructure sont plutôt concernés l'état de surface et la porosité (voire la topologie de cette porosité).

Dans un deuxième temps, les propriétés mécaniques de chaque éprouvette consolidée par *SLS* sont mesurées.

Enfin, pour faciliter et économiser du temps et de la matière, une première optimisation des propriétés mécaniques est réalisée pour des éprouvettes consolidées dans le plan XZ ou XY. Cette optimisation est réalisée par les industriels possédant les machines de *SLS* et passe par une variation des différents paramètres : température du piston du bac de fabrication, température de la surface du bac de fabrication, épaisseur des couches déposées, puissance du laser, vitesse de balayage du laser, écart-vecteur, *etc.* Une fois que des éprouvettes ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes dans le plan XZ ou XY sont obtenues, une seconde optimisation est réalisée pour la fabrication d'éprouvettes dans le sens Z.

L'étude a donc été réalisée sur deux types matériaux : PEEK (PEEK_A, PEEK_B et PEEK_C) et PEKK (PEKK_A et PEKK_B). Afin de compléter cette étude deux matériaux disponibles commercialement ont été rajoutés : le PrimePart© (PA12) et l'EOS PEEK HP3© (PAEK).

3.2 Matériaux de référence : PA12 et PAEK

Comme expliqué précédemment, nous avons dans un premier temps effectué une analyse de deux matériaux actuellement commercialisés. Le premier appartient à la famille des polyamides : il s'agit plus particulièrement du PA12 étudié précédemment (PrimePart®), mis en forme par la SNPMR. Le second appartient à la famille des PAEK (EOS PEEK HP3®) et est mis en forme à l'université d'Exeter au Royaume-Uni et plus particulièrement au Centre for Additive Layer Manufacturing (CALM).

3.2.1 Polyamide 12 consolidé par laser

Deux matières en PA12 ont pu être analysées. La première sans adjuvant présente de bonnes propriétés mécaniques et la deuxième contient un colorant noir et présente des propriétés mécaniques inférieures. La raison de cette différence est que ces matériaux visent des applications différentes. Dans le cas du PA12 sans adjuvant, le but de ce matériau est de résister mécaniquement alors que pour le PA12 contenant un colorant noir, seule l'esthétique est recherchée. Ces deux matériaux nous ont donc permis d'appréhender les différences essentielles entre une consolidation satisfaisante et une consolidation partielle. Pour cela, les microstructures ont été observées et mises en lien avec les propriétés mécaniques.

3.2.1.1 Phases amorphes et cristallines

L'analyse des phases amorphes et cristallines passe dans un premier temps par l'obtention des thermogrammes DSC des composés. Pour commencer, observons le thermogramme du PA12 sans adjuvant présentant une bonne consolidation, Figure 14 :

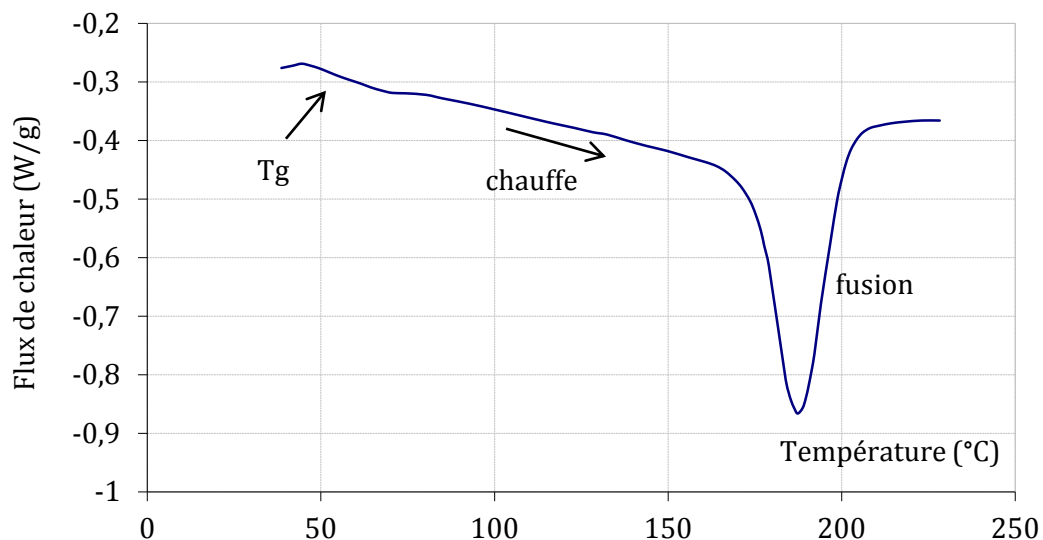


Figure 14 : Thermogramme DSC du PA12 sans adjuvant après consolidation par laser

Un important pic de fusion est observable à 188 °C, ce qui est plus de 10 °C au-dessus du pic de fusion de la forme γ du polyamide 12 et 4 °C au-dessus du pic observé lors de la fusion de la poudre. Ce pic de fusion, d'une enthalpie de 50 J/g, est observable avec une variabilité inférieure à 2 % en haut et en bas de l'éprouvette fabriquée dans la direction Z. Ceci atteste de l'homogénéité thermique vue par la pièce entre le début et la fin de sa fabrication (par la suite, il sera montré que cette maîtrise de la thermique dans le plan XY est moins bonne). Cette enthalpie de fusion de 50 J/g est à mettre en relation avec les 102 J/g observés lors de l'analyse de la poudre. Ceci laisse apparaître que la fraction de phase cristalline a fortement diminué après le passage du faisceau laser.

Zarringhalam et al [1] ont montré qu'il était possible de différencier la phase cristalline qui n'a pas fondue lors de la mise en forme par *SLS*, de la phase cristalline qui s'est reformée à partir de l'état fondu. Cette méthode s'appuie sur la position des pics de fusion et des coupes microtomiques observées au microscope optique en transmission, Figure 15 :

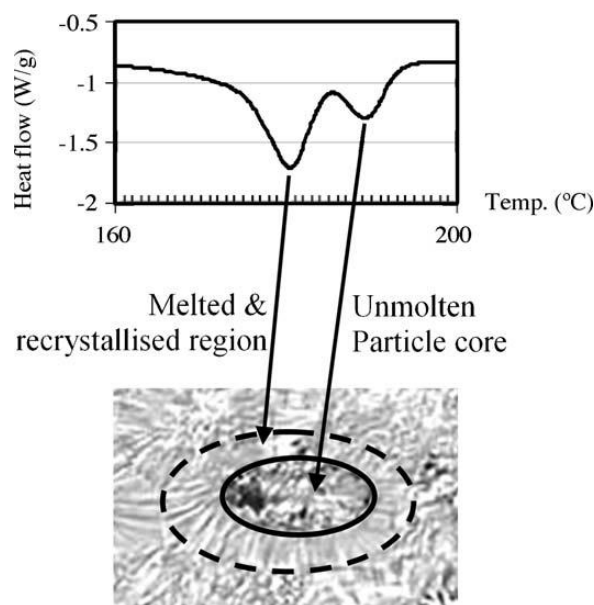


Figure 15 : Visualisation par microscopie optique du cœur d'une particule de PA12 non fondue et de la région fondue et recrystallisée avec le thermogramme *DSC* associé par Zarringhalam *et al.* [1]

Néanmoins, nous avons vu que le pic de fusion observé lors de la première chauffe de la poudre se situe à 184 °C et qu'un seul pic de fusion apparaît après consolidation à 188 °C. Il n'est pas possible à partir de cette *DSC* de déceler la présence de deux formes cristallines. Il n'est donc pas possible d'appliquer la méthode de Zarringhalam *et al.* pour calculer le taux de particules fondues.

Dans le cas du PA12 avec colorant, deux pics sont parfaitement observables, Figure 16 :

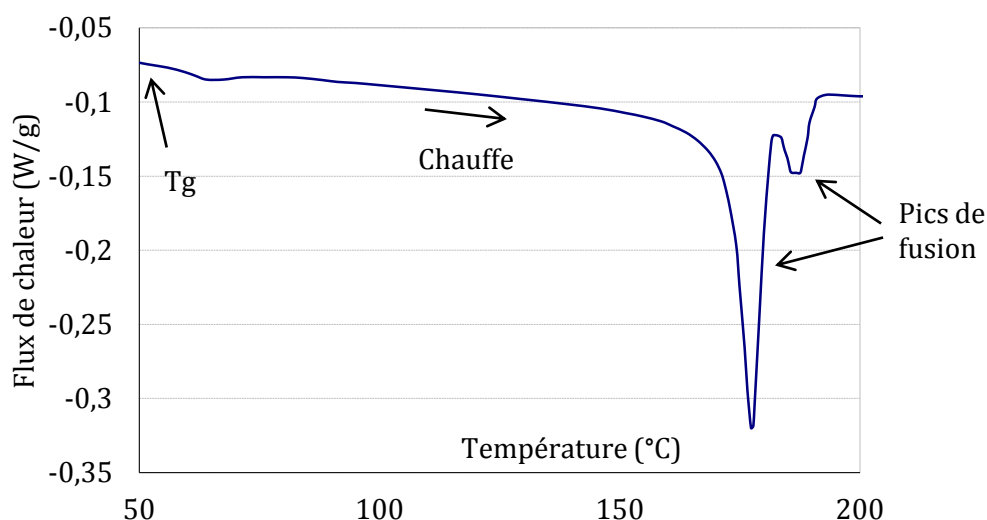


Figure 16 : Thermogramme DSC du PA12+colorant consolidé par laser (vitesse de chauffe de 2°C/min)

Le premier pic de fusion attribué à la présence de la forme γ se situe à 178 °C, et le second se situe à 188°C identique à celui observé dans le cas du PA12 sans adjuvant. Mais encore une fois, nous ne retrouvons pas le pic situé à 184 °C observé lors de la première fusion de la poudre.

Il faudrait pousser plus loin les investigations pour établir quelles formes cristallines sont présentes dans la poudre puis dans les matériaux fondus (par diffraction des rayons X ou en effectuant une DSC de la poudre avec colorant). En effet, malgré qu'un seul pic à 188 °C n'est observable dans le cas du PA12 sans adjuvant, seulement 4 °C le sépare du pic de fusion observable dans le cas de la poudre. Il est donc possible, voire probable, qu'une partie de la forme cristalline présente dans la poudre soit encore présente mais occultée par la forme cristalline ayant son pic de fusion à 188 °C. De plus, rien ne permet de confirmer que si on observe une forme cristalline par DSC et DRX dans la poudre puis dans la matière consolidée, elle n'a pas fondu durant la mise en œuvre. Nous n'avons pas entrepris de poursuivre les analyses car pour répondre à ces questions, il faudrait disposer de matériaux ayant différentes proportions de phases cristallines, dues à des modifications de la poudre et/ou à des paramètres du procédé. Or, nous avons eu accès à ces deux matériaux en PA12 sans avoir la possibilité de modifier les paramètres de la machine ou des poudres d'apport. Nous n'avons pu que constater la variation de cristallinité et la variation des propriétés mécaniques. Toute conclusion quant au degré ou proportion de particules fondues serait hasardeuse.

Afin de pousser plus loin l'analyse des phases amorphes et cristallines de ces deux matériaux, une observation des faciès de rupture cryogénique est effectuée au microscope électronique à balayage. Ces faciès de rupture permettent l'observation des microstructures sans déformation de la surface, Figure 17 :

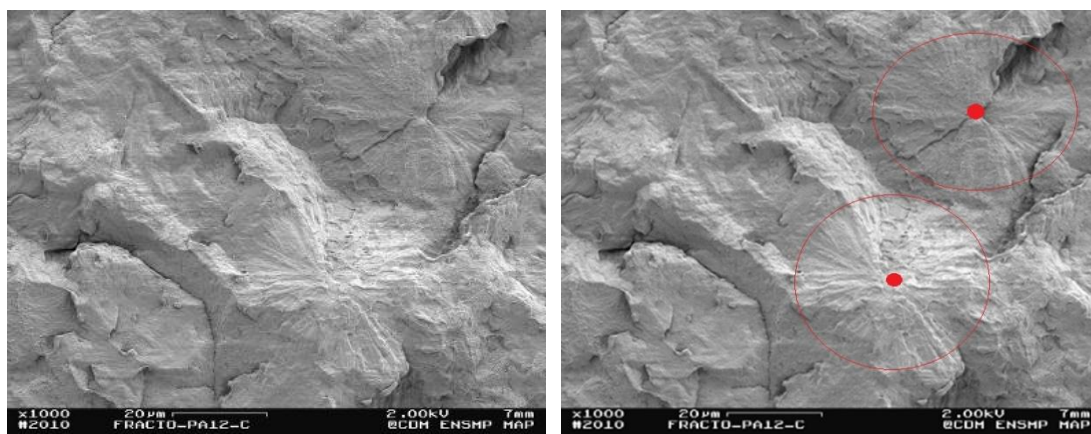


Figure 17 : Clichés MEB de la surface de rupture cryogénique d'un PA12 sans adjuvant consolidé par laser (à droite les structures sphérolitiques visibles sont encerclés en rouge)

Il est possible d'observer une rupture nette présentant assez peu de porosité (qui sera quantifiée ultérieurement). Un fort grandissement permet d'observer les structures cristallines sphérolitiques d'environ 40 µm de diamètre (un diamètre de 40 µm est visible, la structure est donc d'une taille légèrement supérieure).

Dans le cas du PA12 mélangé à du colorant, la structure observée après rupture cryogénique est très poreuse et les particules de PA12 d'une cinquantaine de micromètres sont aisément observables, Figure 18 :

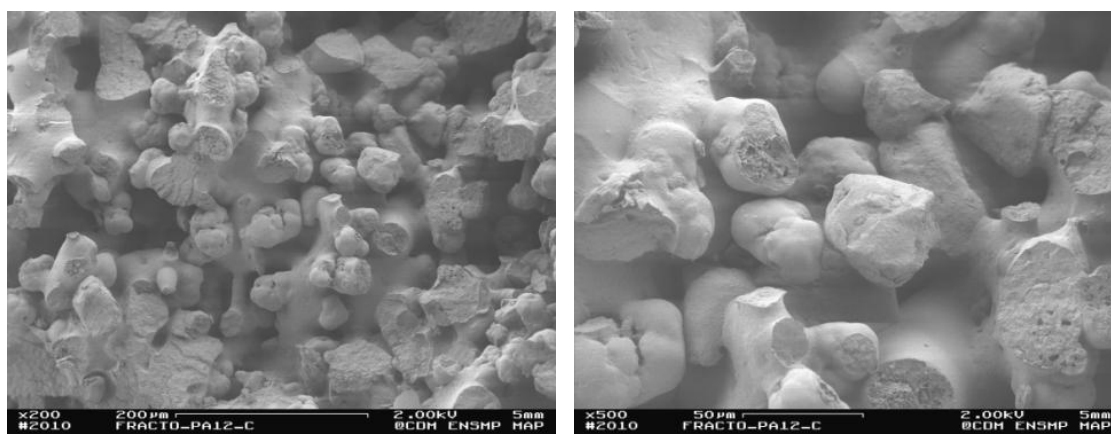


Figure 18 : Clichés MEB de la surface de rupture cryogénique d'un PA12 + colorant consolidé par laser

Un grandissement effectué sur ces particules laisse apparaître la structure cristalline qui les compose. Il est possible d'observer qu'une particule de PA12 correspond à un sphérolite (les lamelles sont observables à fort grandissement et dirigées vers le centre des particules), Figure 19 :

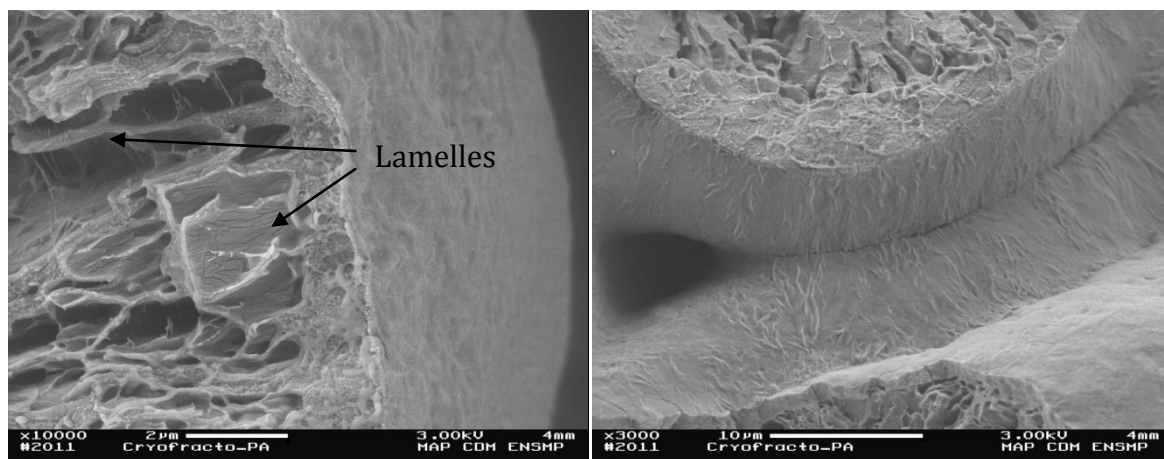


Figure 19 : Cliché MEB de la surface de particules de PA12 consolidées par laser (cas du matériau PA12 + colorant)

Il est aussi possible d'observer la surface des particules de PA12 au contact les unes des autres formant un col ou cou de frittage (*neck* en anglais). Nous en déduisons que seule la surface des particules a fondu puis s'est solidifiée en cristallisant si la cinétique de refroidissement le permet. La consolidation n'est donc que très partielle. Ces particules peuvent s'observer en microscopie en transmission d'une lame de PA12 + colorant consolidé de quelques micromètres d'épaisseur. La microscopie optique permet également d'observer le colorant Figure 20 :

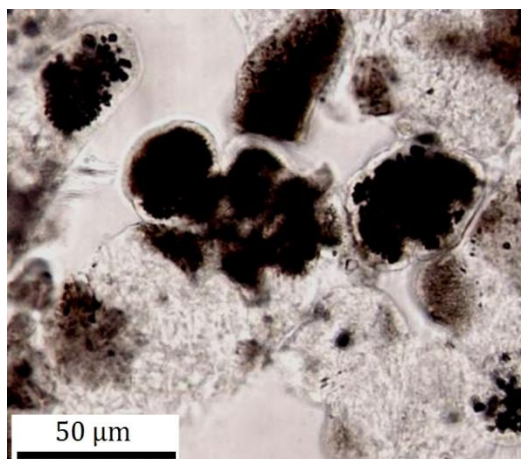


Figure 20 : Cliché en microscopie optique en transmission d'une lame de quelques micromètres de PA12 + colorant préparé par microtomie

Ces analyses montrent une faible consolidation du PA12 + colorant.

Il n'a pas été possible d'observer les particules de PA12 après consolidation dans le cas du PA12 sans adjuvant avec ces différentes techniques. Seuls des clichés MEB obtenus après rupture cryogénique et attaque chimique permanganique des échantillons en PA12 sans adjuvant permettent d'observer des structures faisant fortement penser aux particules avant consolidation. Les clichés montrent que la solution a attaqué préférentiellement certaines zones de l'échantillon, Figure 21 :

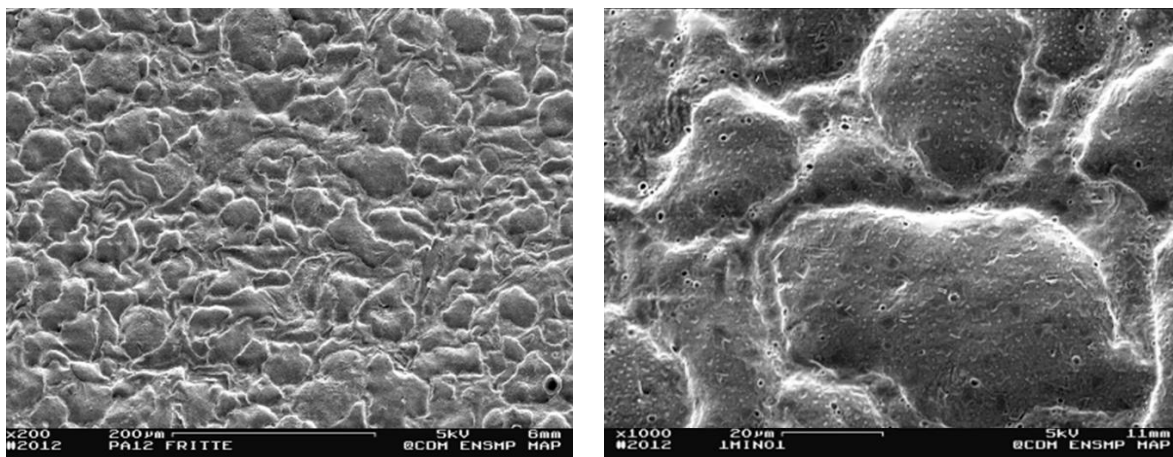


Figure 21 : Cliché MEB de la surface de rupture cryogénique d'un PA12 sans adjuvant consolidé par laser après attaque chimique

Nous pouvons observer que l'attaque chimique révèle des formes arrondies d'une cinquantaine de micromètres avec des zones moins en relief entre ces formes. Ces formes se rapprochent beaucoup des particules de poudre avant consolidation.

L'attaque permanganique attaque préférentiellement la phase amorphe du PA12 et il a été montré par *DSC* que, lors de la consolidation, près de la moitié de la phase cristalline est transformée en phase amorphe. Nous pourrions supposer que la fusion des particules n'est complète qu'en surface de celles-ci et que cette matière fondue, en se solidifiant, serait moins cristalline que la poudre et donc plus rapidement attaquable par la solution permanganique. Ce qui expliquerait pourquoi la morphologie des particules de poudre peut être observée dans la matière après consolidation. Néanmoins il est difficile, à partir de ces seules analyses, de faire le lien entre les motifs révélés par l'attaque chimique, la morphologie des particules de poudre et les analyses *DSC*.

Pour résumer les données obtenues sur le PA12, nous pouvons dire que les matériaux sont homogènes en termes de fraction cristalline (2 % de variabilité) et présentent des sphérolites d'environ 40 µm de diamètre. Pour ce qui est des formes observées par attaque chimique, il serait nécessaire d'effectuer des analyses supplémentaires afin d'identifier leur origine (MET et/ou DRX par exemple). Par la suite, l'intérêt s'est porté sur l'estimation de la porosité, de la rugosité puis des propriétés mécaniques de la matière consolidée.

3.2.1.2 Porosité et rugosité

Afin de mesurer la porosité du PA12 sans colorant (celui possédant de bonnes propriétés mécaniques), la microscopie optique puis la microtomographie X associées à des techniques d'analyse d'images ont été utilisées.

Porosité mesurée par analyse d'images obtenues en microscopie optique

Après polissage, les clichés sont obtenus par microscopie optique en réflexion puis traités par analyse d'images afin de faire apparaître les pores en rouge. Ci-dessous un cliché obtenu sur un échantillon de PA12 (le sens de fabrication Z est placé à l'horizontal), Figure 22 :

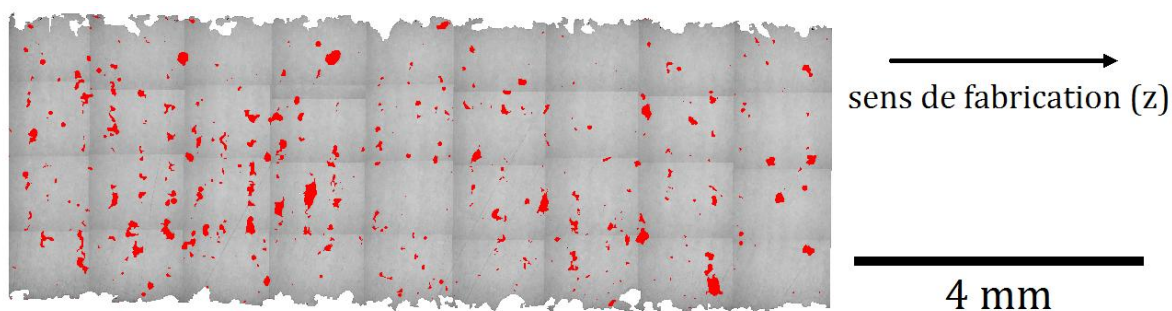


Figure 22 : Photographie en microscopie optique (en réflexion) d'un échantillon de PA12 (après traitement de l'image, les pores apparaissent en rouge)

En observant la partie gauche du cliché ci-dessus, il est possible de distinguer que la porosité se répartit en lignes parallèles aux couches de poudre déposées lors de la fabrication. Afin de vérifier cette répartition inhomogène des pores, il a été entrepris de mesurer la porosité en fonction de la hauteur de fabrication, c'est-à-dire suivant l'axe Z, Figure 23 :

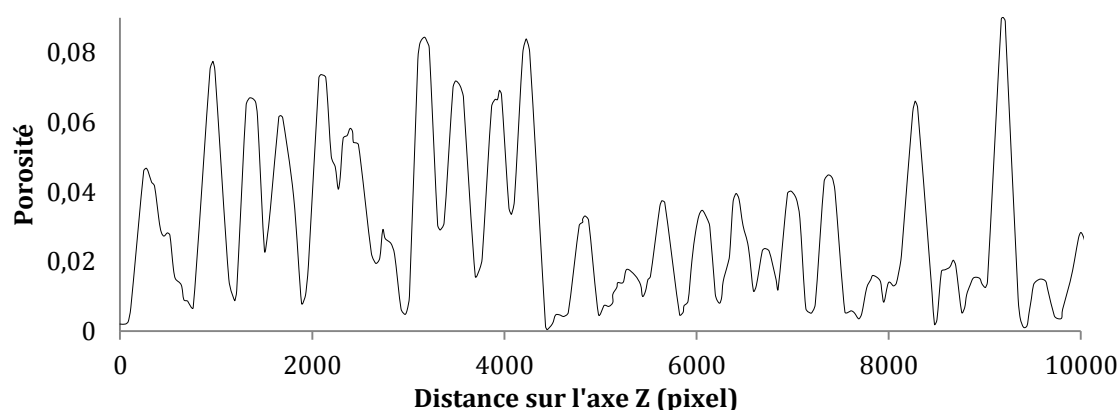


Figure 23 : Porosité en fonction de l'axe Z de fabrication (2500 pixels correspondent à 1 mm)

La répartition de la porosité apparaît de façon discontinue et périodique. La période est d'environ 380 pixels, soit 160 μm . Cette valeur est donc en accord avec l'épaisseur des couches de poudre usuellement déposées dans le cas du PA12. Cette porosité se répartit donc en couches suivant le plan XY, c'est-à-dire le plan de fabrication. Dans sa thèse, Stéphane Dupin [8], a fait la même constatation lors de l'étude de l'influence de la quantité d'énergie surfacique emmagasinée par la poudre lors de la consolidation, Figure 24 :

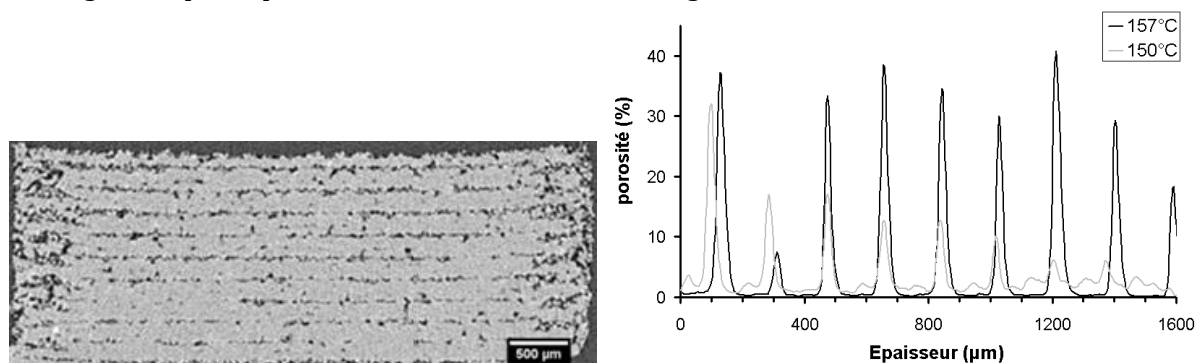


Figure 24 : Cliché obtenu par microtomographie d'un échantillon de PA12 consolidé par laser (à gauche) et répartition de la porosité en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (à droite) selon S. Dupin [8]

Cette structure en couche est due au manque de consolidation entre chaque couche de poudre. L'imagerie en microscopie électronique après rupture cryogénique révèle aussi cette répartition de la porosité du PA12 de l'étude, qui peut être très nettement connectée, Figure 25 :

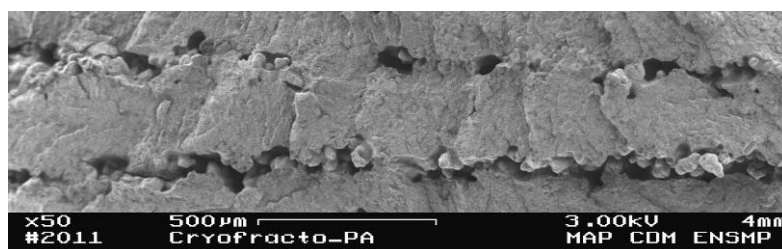


Figure 25 : Cryo-fractographie en microscopie électronique d'un échantillon de PA12 (le sens de fabrication, Z, est vertical)

La Figure 25 laisse apparaître un matériau consolidé de façon très inhomogène, il est même possible d'observer des particules de poudre non fondues entre deux couches (l'espace entre les deux couches est d'environ 300 µm sur le cliché car la rupture ne s'est pas produite perpendiculaire aux couches de poudre). Cette observation montre qu'à l'interface la température n'a pas atteint la température de fusion du composé. On en arrive donc aux mêmes conclusions que S. Dupin, c'est à dire que la quantité d'énergie fournie par le laser n'a pas permis aux particules de poudre située dans la partie de la couche la plus inférieure de coalescer. Néanmoins, cette porosité en couche n'apparaît que pour des matériaux en développement ou lors de la recherche paramétrique. Ainsi l'analyse de toutes les autres éprouvettes en PA12 (destinées aux essais mécaniques) n'a pas permis d'observer cette répartition en couche de la porosité avec la présence de particules non fondues. Il n'en demeure pas moins que l'on observe toujours de la porosité, Figure 26 :

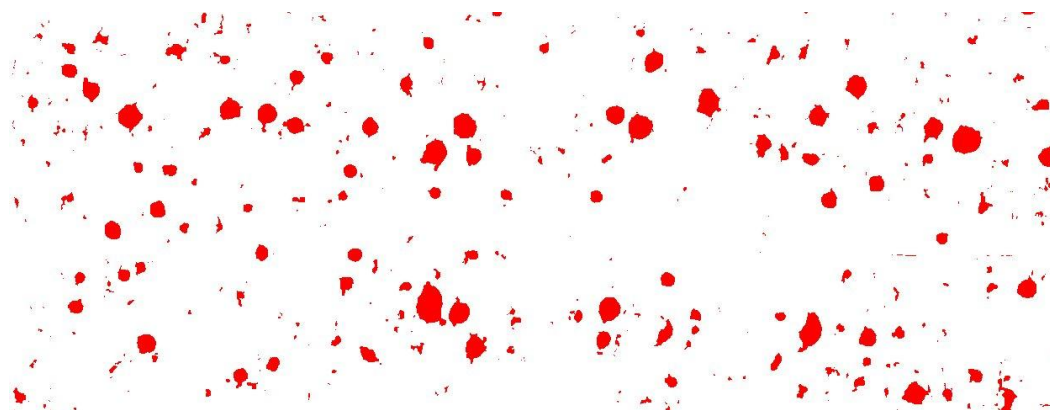


Figure 26 : Photographie en microscopie optique (en réflexion) d'un échantillon de PA12, la hauteur de l'image est de 4 mm, l'axe de fabrication est vertical (après traitement de l'image, les pores apparaissant en rouge et le PA12 en blanc)

Afin de mesurer la porosité à partir de la figure 26, la première action à entreprendre est de confirmer que la surface analysée est bien représentative du matériau. Pour cela l'image de l'échantillon est divisée en imagerie de plus en plus grandes, la porosité est mesurée à l'intérieur de chaque imagerie et l'écart-type des mesures de la porosité est calculé. L'écart-type est ensuite tracé en fonction de la taille des imagerie. Lorsque l'écart-type atteint un plateau, la

surface des imagerie est considérée comme étant représentative de la porosité de l'échantillon et l'écart-type mesuré correspond à la variabilité globale de l'échantillon, Figure 27 :

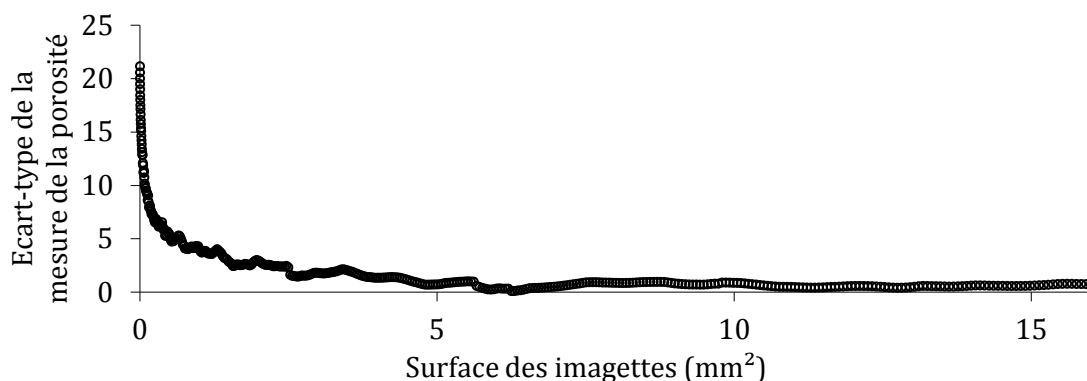


Figure 27 : Écart-type des mesures de la porosité en fonction de la surface de l'échantillonnée

Nous pouvons constater que la surface minimum représentative de la porosité de l'échantillon est d'environ 5 à 7 mm². L'écart-type de la mesure de la porosité atteint environ 0,75 % pour des surfaces de 15 mm². La mesure de la porosité est faite sur une surface totale de 44 mm², nous pouvons donc affirmer que cette mesure est représentative du matériau. Les valeurs des porosités ainsi mesurées sur plusieurs échantillons varient de 4,5 à 5,5 %. Nous pouvons ainsi estimer la porosité à environ $5 \pm 0,75$ %.

La morphologie des pores a aussi été observée en microscopie électronique après rupture cryogénique et en microtomographie X, afin de vérifier la connexion entre les pores et la mesure de porosité précédente, Figure 28 :

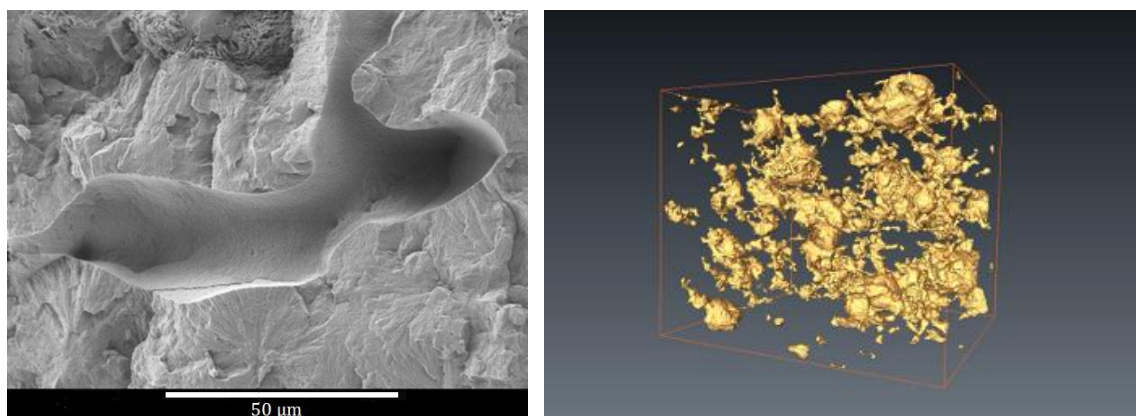


Figure 28 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'un pore de forme arrondie dans un échantillon de PA12 (à gauche) et visualisation en trois dimensions d'un volume de PA12 consolidé laser (à droite), les pores apparaissent en jaune.

Les valeurs de la porosité mesurées par microtomographie X sont égales aux valeurs déterminées par polissage des échantillons. Cela permet de confirmer la viabilité des deux types d'observation et d'analyse. La microtomographie X permet de visualiser les pores en trois dimensions et les logiciels de visualisation d'images en trois dimensions permettent d'effectuer des rotations facilement afin de pouvoir observer leur morphologie. Visuellement, tous les pores possèdent une forme arrondie. Ces morphologies arrondies, peu néfastes mécaniquement, laissent penser que leur origine provient de gaz occlus. Ces gaz occlus peuvent être de deux

types. Ils peuvent provenir des gaz initialement présents dans le lit de poudre n'ayant pas pu remonter à la surface de la couche de poudre pendant la consolidation. Ils peuvent aussi provenir d'une ou de plusieurs réactions chimiques ou physiques de la matière lors du passage du faisceau laser comme la post-condensation du PA12, l'évaporation de l'eau absorbée/adsorbée ou encore la dégradation/vaporisation des différents produits composant les poudres.

L'observation par microtomographie X permet de déceler que préférentiellement certains pores ont des ramifications dans le plan des couches de poudres consolidées, notamment en effectuant une projection des pores sur un plan orthogonal au plan des couches, Figure 29 :



Figure 29 : Projection de trois pores sur un plan orthogonal au plan des couches (la direction de fabrication, Z, apparaît sur l'image)

Cette morphologie rend le matériau moins résistant dans la direction Z, par rapport aux autres directions, dû à un effet d'entaille. Cette morphologie témoigne entre autres que les phénomènes pilotant la mobilité des gaz ne sont pas isotropes. Le premier de ces phénomènes est la gravité (dans la même direction que la direction de fabrication) et le deuxième la viscosité de la phase condensée qui s'oppose à la mobilité des gaz. Cette viscosité est directement liée à la température. Ainsi la morphologie des pores témoigne de l'inhomogénéité thermique dans le temps et suivant la direction Z. Ce raisonnement est valide si l'on suppose une répartition homogène de la porosité dans la couche après son étalement et avant sa consolidation par laser.

Rugosité observée au profilomètre 3D

Après l'analyse de la porosité, la rugosité a été observée et quantifiée à l'aide de la profilométrie en trois dimensions. Pour que les acquisitions puissent être réalisées, il est nécessaire que la surface de l'échantillon soit opaque aux longueurs d'ondes émises par le faisceau de lumière incidente. Pour cela, quatre couches de métallisation à l'Au-Pd sont déposées par dépôt physique. Ces couches étant d'épaisseurs nanométriques, elles ne perturbent pas la mesure des profils. La surface analysée mesure environ $4 \times 4 \text{ mm}^2$ et le pas de déplacement de la sonde est de $10 \text{ }\mu\text{m}$ pour des fréquences de 200 à 400 Hz, Figure 30 :

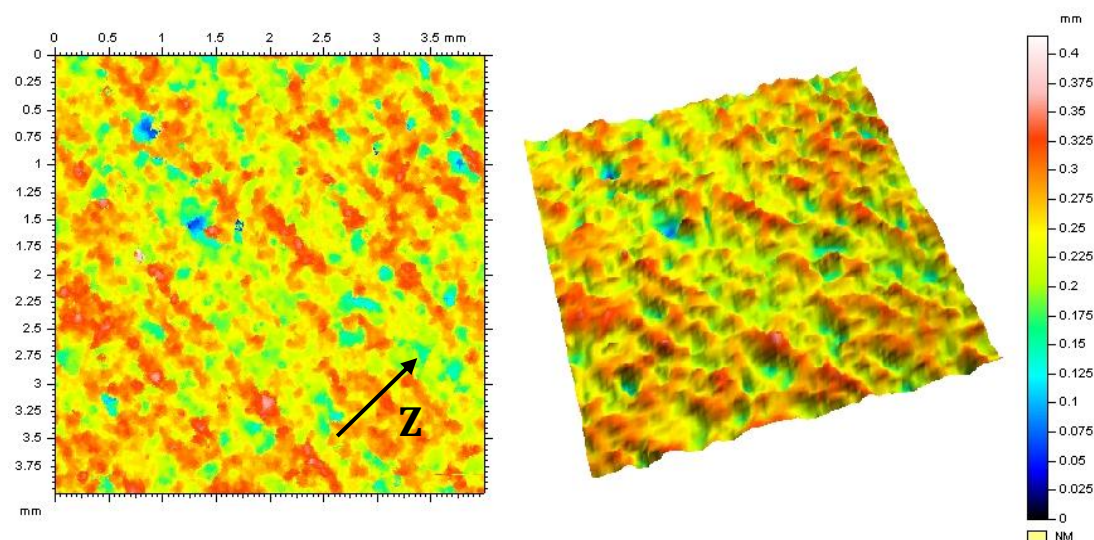


Figure 30 : Représentation en deux et trois dimensions de la rugosité d'un échantillon de PA12 (l'axe Z est la direction de construction dans la machine de SLS)

Nous pouvons observer que la surface des pièces en PA12 fabriquées couche par couche par SLS présente une périodicité due aux couches de poudre d'épaisseur constante. Cette rugosité peut d'autant plus diminuer les propriétés mécaniques des pièces que les matériaux sont sensibles à l'entaille, comme les PEKK par exemple. La rugosité a donc été quantifiée afin de pouvoir comparer les différentes valeurs qui seront obtenues avec les matériaux étudiés, Tableau 1 :

			Paramètres de hauteur
Sq	42,8	μm	<i>Hauteur quadratique moyenne de la surface</i>
Sa	34,3	μm	<i>Hauteur arithmétique moyenne de la surface</i>
Ra	24,9	μm	<i>Écart moyen arithmétique du profil de rugosité</i>
Rq	30,1	μm	<i>Écart moyen quadratique du profil de rugosité</i>

Tableau 1 : quantification de la rugosité d'un échantillon de PA12

3.2.1.3 Propriétés mécaniques

Une fois que les différentes microstructures ont été observées les propriétés mécaniques des matériaux sont analysées. Pour cela, leur résistance à la traction est mesurée, la variabilité des propriétés mécaniques et ses origines sont approfondies.

Dans un deuxième temps, l'effet de la rugosité sur la tenue mécanique a été évalué. Enfin, un bilan des résultats sur les tenues mécaniques est exposé.

3.2.1.3.1 Variabilité des propriétés mécaniques

Afin de compléter la variabilité de la porosité et de la cristallinité, la variabilité géométrique des éprouvettes a été estimée. Pour cela, la section utile de vingt éprouvettes de traction a été mesurée, Tableau 2 :

	Largeur	Épaisseur
Moyenne des mesures (mm)	10,05	4,06
Ecart-type (mm)	0,055	0,044
Ecart-type relatif (%)	0,6	1,1

Tableau 2 : Variabilité de la géométrie des éprouvettes

Il apparaît que la précision et la variabilité dimensionnelle des éprouvettes sont de l'ordre de 50 à 60 μm .

Cinq essais de traction ont ensuite été réalisés dans les 3 directions (Z, 45° et XY) à une vitesse de déformation de 8.10^{-4} s^{-1} , Figure 31 :

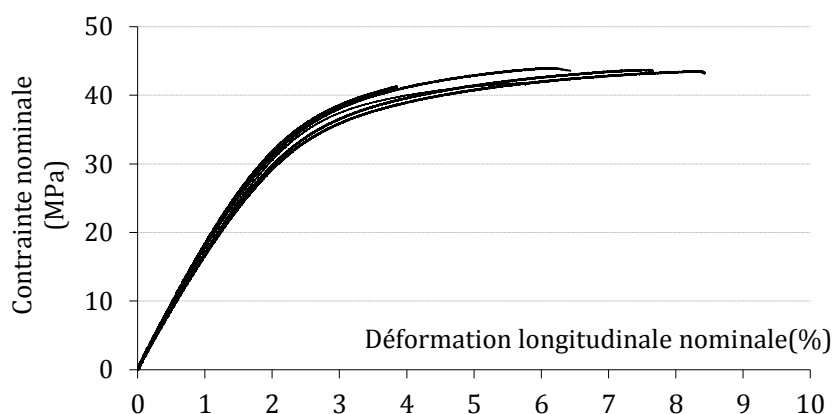


Figure 31 : Courbes des essais de traction sur éprouvettes en PA12 orientées à 45° dans le bac de fabrication

Différents données quantitatives sont mesurées, Tableau 3 :

	Module d'élasticité (E, MPa)	Limite d'élasticité ($R_{p0,2}$, MPa)	Allongement à rupture (A, %)	Contrainte à la rupture (R_m , MPa)
Eprouvette_1	1570	26,6	4,32	36,6
Eprouvette_2	1590	25,7	4,92	36,5
Eprouvette_3	1690	23,4	4,18	35,7
Eprouvette_4	1740	22,0	4,17	35,7
Eprouvette_5	1710	24,1	3,56	34,1
Moyenne	1658	24,4	4,23	35,7
Ecart-type	79	1,8	0,48	1,0
Ecart-type relatif (%)	4,8	7,4	11,3	2,8

Tableau 3 : Valeurs et variabilités des propriétés mécaniques des éprouvettes de traction en PA12 orientées à 45° dans le bac de fabrication

Les propriétés mécaniques dans le domaine élastique sont dispersées, l'écart-type relatif de la mesure du module d'élasticité est de 4,8 %, et de celle du $R_{p0,2}$ est de 7,4 %. Pour ce qui est de la rupture, les valeurs de dispersion : de 2,8 % pour la contrainte à rupture mais de 11,3 % pour l'allongement à la rupture. La dispersion des propriétés mécaniques des éprouvettes fabriquées en Z et en XY est sensiblement la même que pour celles fabriquées à 45°, Tableau 4 :

Orientation		Module d'élasticité (E, MPa)	Limite d'élasticité (Rp _{0,2} , MPa)	Allongement à rupture (A, %)	Contrainte à la rupture (R _m , MPa)
Z	Moyenne	1658	24,4	4,23	35,7
	Ecart-type	79	1,8	0,48	1,0
	Ecart-type relatif (%)	4,8	7,4	11,3	2,8
45	Moyenne	1710	28,9	6,54	42,6
	Ecart-type	70	1,2	1,8	1,11
	Ecart-type relatif (%)	4,1	4,0	28	2,62
XY	Moyenne	1668	25,9	19,2	41,1
	Ecart-type	59	0,9	0,82	1,0
	Ecart-type relatif (%)	3,5	3,4	4,3	2,45

Tableau 4 : Valeurs et variabilités des propriétés mécaniques des éprouvettes de traction en PA12 orientées en Z, à 45° et en XY dans le bac de fabrication

L'hypothèse principale pouvant expliquer la dispersion des propriétés mécaniques à l'intérieur d'un lot d'éprouvettes fabriquées simultanément, avec le même jeu de paramètres et dans la même direction, est l'inhomogénéité thermique à l'intérieur du bac de fabrication. En effet, Alva E. Tontowi *et al.* [9] ont montré l'importance de l'homogénéité en température de la couche de poudre située en surface du bac de fabrication. Plus particulièrement, ils soulignent qu'un abaissement de 4 °C de la surface du bac de fabrication conduit à une diminution de 4 % de la densité des pièces consolidées en Duraform® (PA12).

Pour étudier cette influence, vingt éprouvettes de traction ont été fabriquées dans le sens Z et placées aléatoirement dans le bac de fabrication à des distances allant de 5 à 160 mm du bord du bac. Cette fois-ci, l'étude n'a pas porté sur l'évolution de la densité mais directement sur l'évolution des propriétés mécaniques (module d'élasticité et contrainte à la rupture) d'éprouvettes fabriquées dans la direction Z et réparties dans le bac de fabrication, Figure 32 et 33 :

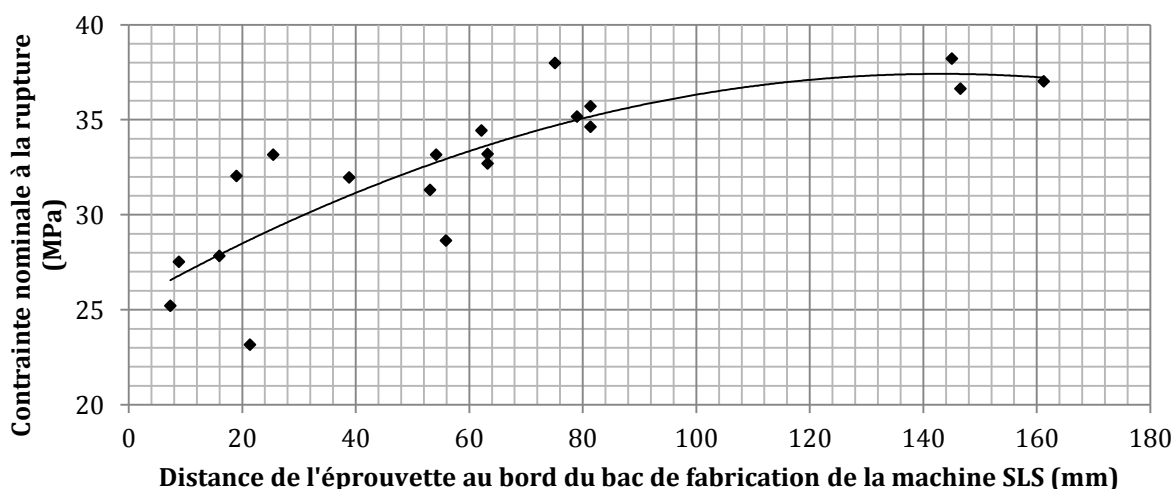


Figure 32 : Évolution de la contrainte nominale à la rupture d'éprouvettes en PA12 construites en Z en fonction de la distance de l'éprouvette au bord du bac de fabrication

Il est possible d'observer une évolution importante de la contrainte nominale à la rupture entre les éprouvettes fabriquées au bord du bac de fabrication et celles fabriquées au centre. La

contrainte nominale varie de 25 MPa à 7 mm du bord de la cuve jusqu'à 38 MPa à 145 mm du bord de la cuve (le centre de la cuve se situe à environ 160 mm du bord). Une variation similaire est observée en ce qui concerne le module d'élasticité, Figure 33 :

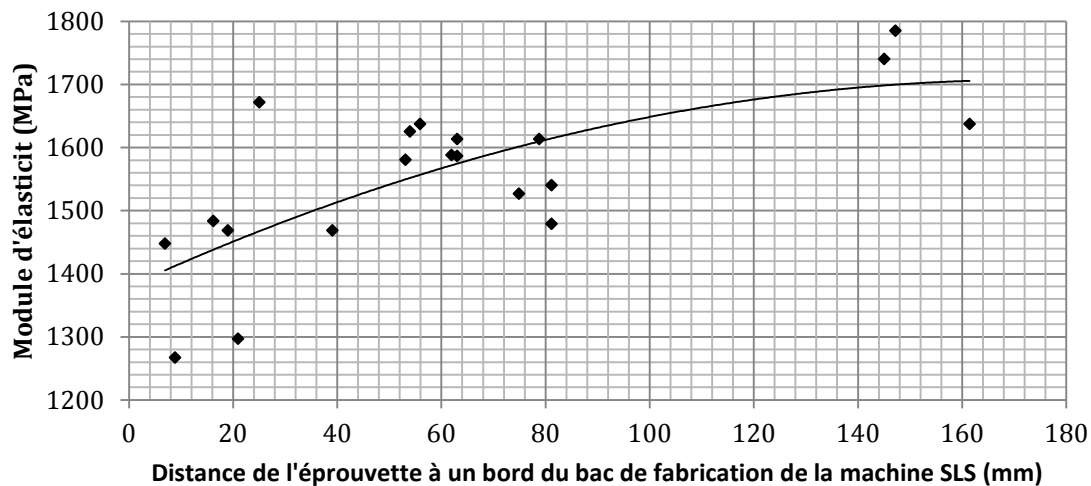


Figure 33 : Évolution du module d'élasticité d'éprouvettes en PA12 construites en Z en fonction de la distance de l'éprouvette au bord du bac de fabrication

Nous pouvons donc constater que plus l'éprouvette est fabriquée loin du bord de la cuve de fabrication, plus son module d'Young et sa contrainte nominale à la rupture sont importants. En ce qui concerne la contrainte nominale, il semble qu'à partir d'une distance supérieure comprise entre 80 et 100 mm du bord du bac les propriétés mécaniques soient stabilisées.

Cet effet est connu des utilisateurs de machines de fabrication additive qui n'utilisent que la partie centrale de la cuve lorsque les propriétés mécaniques des pièces sont privilégiées. De même, les fabricants de machine empêchent le placement des pièces à consolider à une distance inférieure à environ 30 mm du bord du bac de fabrication (ce verrou est intégré au logiciel de gestion de la production).

Les causes de ces inhomogénéités sont connues et étudiées dans la littérature : placement des résistances et des radiants chauffants associés à la faible conductivité thermique de la poudre et à la déperdition thermique du bac de fabrication. Il est donc important de placer les pièces à fabriquer dans la partie centrale du bac de fabrication (à plus de 100 mm du bord du bac de fabrication dans le cas de pièces devant supporter des efforts mécaniques).

3.2.1.3.2 Effet de l'état de surface sur la tenue mécanique

Les pièces consolidées par *SLS* présentent une rugosité importante ; c'est pourquoi il est intéressant de voir si cette rugosité abaisse les propriétés mécaniques des matériaux. Pour ce faire les propriétés mécaniques d'éprouvettes brutes de fabrication sont comparées avec celles d'une éprouvette polie sur chacune de ses faces, Figure 34 :

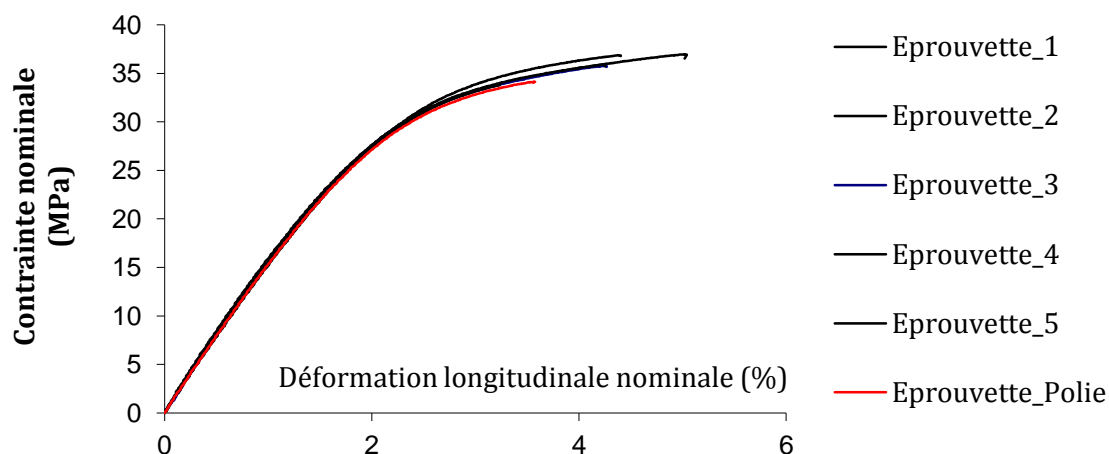


Figure 34 : Courbes de traction sur éprouvettes en PA12 orientées en Z dans le bac de fabrication (5 éprouvettes brutes de fabrication et une éprouvette polie)

Nous pouvons constater que la partie linéaire du comportement mécanique est indépendante de l'état de surface des pièces considérées, de même pour la partie non linéaire, et ce, pour les éprouvettes fabriquées dans le sens Z (celles ayant la déformation à rupture la plus faible). Il serait nécessaire d'effectuer plus d'essais pour consolider ce résultat et de l'appliquer à des éprouvettes fabriquées dans le plan XY. Ce point n'a pas été abordé par la suite.

3.2.1.3.3 Anisotropie des propriétés mécaniques

Il est bien connu dans la littérature que les matériaux thermoplastiques mis en forme par SLS sont anisotropes. La direction où les propriétés mécaniques sont les plus faibles est le sens Z, sens de fabrication des pièces. Effectivement, les courbes contrainte/déformation des éprouvettes orientées en Z, à 45° et en XY présentent un comportement bien différent dans la partie non-linéaire, Figure 35 :

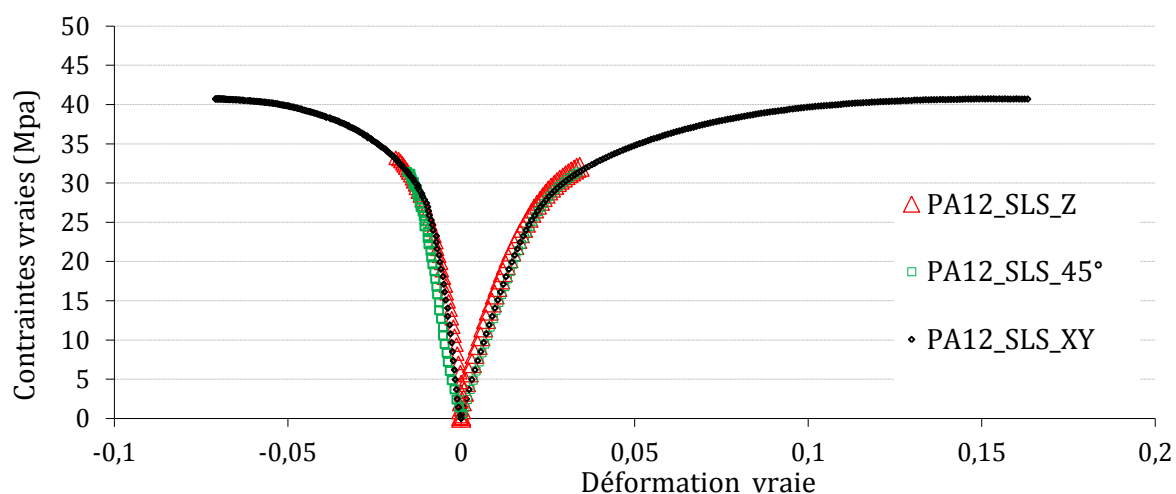


Figure 35 : Essais de traction sur éprouvettes en PA12 orientées en Z, à 45° et dans le plan XY dans le bac de fabrication à une vitesse de déformation de 8.10^{-4} s^{-1} et à l'ambiante

Nous observons que le comportement mécanique présente une stricte isotropie dans le domaine élastique (linéaire) : $E = 1680 \text{ MPa}$ avec un écart-type de 70 MPa pour 15 mesures et v

= $0,39 \pm 0,1$ (Cf. [3.2.1.3.1](#)). Il faut savoir que les industriels des domaines de l'aéronautique ou de l'aérospatiale se limitent, dans la grande majorité des cas, à des contraintes maximales inférieures à la limite d'élasticité afin de dimensionner leurs structures. Cette isotropie simplifie de fait au maximum la loi de comportement du matériau dans sa partie linéaire et facilite par conséquent son utilisation.

L'anisotropie n'est donc observable que lorsque la contrainte dépasse la limite d'élasticité. Pour les éprouvettes fabriquées suivant l'axe de fabrication, Z, la rupture apparaît pour un allongement longitudinal d'environ $4,2 \pm 0,5$ % et une contrainte de $35,7 \pm 1$ MPa. Alors que pour les éprouvettes fabriquées suivant le plan XY, l'allongement à la rupture atteint $19,2 \pm 0,8$ % pour une contrainte de $41,1 \pm 2$ MPa. Afin de mieux comprendre l'origine de la rupture et donc l'origine de l'anisotropie, des observations de surfaces de rupture au microscope électronique à balayage sont réalisées, Figure 36 :

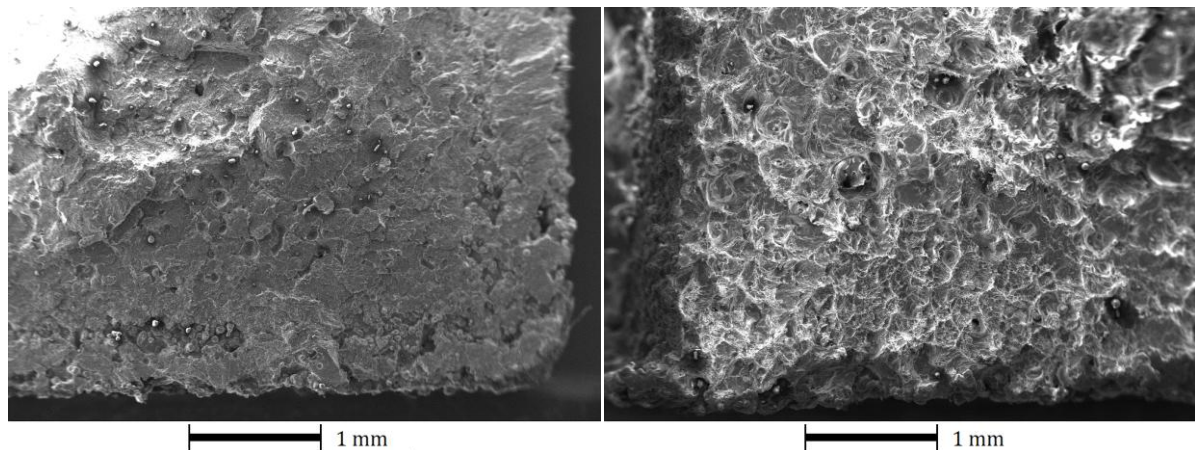


Figure 36 : Surfaces de rupture des éprouvettes en PA12 fabriquées suivant la direction Z (à gauche) et suivant le plan XY (à droite)

Pour les éprouvettes fabriquées et sollicitées dans le sens Z, il est possible d'observer une surface de rupture nette, perpendiculaire à l'axe de traction et ne présentant pas de cupules. En observant plus en détail le faciès des éprouvettes, et notamment la rugosité, il est possible d'établir que cette surface de rupture se situe exactement entre deux couches de poudre consolidées. Lorsqu'il est possible d'identifier la zone d'amorce de la rupture, elle se situe systématiquement à l'endroit d'un pore. La rupture est donc due à une décohésion de deux couches successives s'amorçant sur une irrégularité et plus précisément un pore (et non pas sur un défaut à la surface de l'éprouvette).

Pour ce qui est des éprouvettes fabriquées et sollicitées dans le plan XY, la rupture se produit à $19,2 \pm 0,8$ % juste après l'apparition du seuil d'écoulement. La surface de rupture est légèrement irrégulière, blanchie et laisse apparaître des cupules. La rupture est donc en partie due à la croissance et à la coalescence des cavités.

Nous pouvons en conclure que le PA12 fabriqué par *SLS* est isotrope dans son domaine de comportement linéaire élastique et isotrope transverse dans son domaine de comportement non linéaire plastique. L'écrouissage est légèrement différent suivant les directions Z ou XY et la rupture n'est pas pilotée par les mêmes phénomènes : par décohésion des couches pour la direction Z et en partie par la coalescence des porosités pour le plan XY.

3.2.1.4 Bilan de l'analyse du PA12 consolidé par laser

Phases amorphes et cristallines

Le PA12 consolidé par laser est homogène en termes de cristallinité avec une enthalpie de fusion de 50 J/g. Un seul pic de fusion apparaît lors des analyses *DSC* et aucune (ou presque) particule intacte n'est observable après rupture du PA12 (rupture à l'ambiante ou rupture cryogénique). Le diamètre des sphérolites peut être estimé à environ 40 μm . Des structures semblables à des particules de poudre sont toutefois observables après attaque chimique. Néanmoins il est nécessaire d'effectuer des analyses supplémentaires afin d'identifier avec certitude ce qui est observable (DRX, micro/nanodureté, MET, *etc.*). Il n'a pas été possible de mesurer le degré de particules non fondues et fondues par la méthode de Zarringhalam *et al.* [1].

Porosité

La porosité est répartie de façon homogène dans le volume du matériau pour des valeurs d'environ $5,0 \pm 0,75$ % et pour une surface élémentaire représentative de 5 à 7 mm^2 (et donc par extrapolation pour un volume élémentaire représentatif de 11,2 à 18,5 mm^3). Lorsque le procédé est bien maîtrisé, les pores apparaissent arrondis et sans connexion entre eux, pores probablement dus à des gaz occlus et non pas à un mauvais soudage entre les couches de poudre ou à une dégradation thermique. Certains pores présentent des ramifications dans le plan des couches, pouvant conduire à un abattement des propriétés mécaniques dans le sens Z dû à un effet d'entaille.

Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont assez peu dispersées, de l'ordre de 4 % sauf pour l'allongement à la rupture qui peut varier de 10 % lorsque les éprouvettes sont fabriquées suivant l'axe Z, jusqu'à 28 % lorsque les éprouvettes sont fabriquées suivant 45° par rapport à l'axe Z. Cette variabilité peut, en partie, s'expliquer par une inhomogénéité des champs thermiques à la surface du bac de fabrication, due à la déperdition de chaleur sur les bords du bac de fabrication.

Le matériau est isotrope pour sa partie linéaire et isotrope transverse à partir de la fin de son domaine élastique, Tableau 5 :

Orientation	Module d'Young (MPa)	Ecart-type	Ecart-type relatif (%)	Coefficient de Poisson
Z	1658	79	5	0.39
45°	1710	70	4	0.38
XY	1668	59	4	0.39

Tableau 5 : Valeurs et dispersions des propriétés mécaniques dans le domaine linéaire du PA12 frittés sélectivement par laser

Ainsi il n'est statistiquement pas possible de différencier les modules dans le plan XY ou dans la direction Z de fabrication. Et l'on obtient pour les 15 essais :

$$\begin{aligned} E &= 1680 \text{ MPa avec un écart-type de } 70 \text{ MPa,} \\ R_{p0,2} &= 26,4 \text{ MPa avec un écart-type de } 2,3 \text{ MPa,} \\ \nu &= 0,39 \pm 0,1 \end{aligned}$$

La rupture est pilotée en partie par la coalescence des pores lorsque l'éprouvette est fabriquée et sollicitée dans le plan XY. En revanche, la rupture est pilotée par la décohésion des couches s'amorçant sur une cavité pour les éprouvettes fabriquées et sollicitées suivant l'axe Z.

Enfin, il est possible de comparer les propriétés du PA12 fritté par laser et du PA12 injecté, Tableau 6 :

	Injection	<i>SLS</i>		
Direction de fabrication	-	Z	45°	XY
T _g en °C	45	53	53	53
T _f en °C	178	188	188	188
E en MPa	1300	1658	1710	1668
Contrainte au seuil de plasticité (MPa)	36,7	Pas de seuil	Pas de seuil	44,5
Contrainte à la rupture, R _m (MPa)	58,2	35,7	42,6	41,1
Élongation à la rupture, %	504,2	4,2	6,5	19,2
Rugosité Ra	< 0,1	24,9	24,9	24,9
Rugosité Sa	-	34,3	34,3	34,3
Porosité (%)	0	5	5	5

Tableau 6 : Comparaison des propriétés du PA12 injecté et du PA12 consolidé par SLS

Contrairement à certains articles de la bibliographie annonçant des contraintes maximales supportées par le PA12 consolidé par *SLS* supérieures à celle supportées par le PA12 injecté, nous trouvons un abaissement d'au minimum 29 % en ce qui concerne la contrainte à la rupture. Cet écart avec l'état de l'art provient de la différence faite ici entre le seuil de plasticité et la contrainte à la rupture.

En effet, le PA12 injecté a un comportement rigide et ductile à température ambiante. Ainsi, passé le seuil de plasticité, les chaînes macromoléculaires se réarrangent et s'alignent dans le sens de la contrainte, ce qui aboutit à une augmentation de la résistance du matériau. La rupture se produit alors pour une contrainte nominale de 58,2 MPa (la contrainte vraie est d'autant plus élevée que l'élongation à la rupture est de 504,2 %).

En revanche, le module d'Young est bien supérieur pour un PA12 fritté par laser, en raison d'une forte fraction de phase cristalline. L'augmentation est ainsi d'environ 30 %. De même, le PA12 fritté par laser a un seuil de plasticité dans la direction XY supérieur de 21 % à celui d'un PA12 injecté. Cette augmentation est aussi due à la forte fraction de phase cristalline pour le PA12 consolidé par *SLS* par rapport au PA12 injecté.

3.2.2 EOS PEEK HP3® consolidé par laser

Maintenant que le PA12 consolidé par laser a été analysé, l'intérêt se porte sur un matériau plus proche de ceux de l'étude : l'EOS PEEK HP3®. Ce PEEK est mis en forme dans une EOSINT P800, machine présente depuis peu sur le marché.

3.2.2.1 Phases amorphes et cristallines

La première constatation qu'il est possible de faire est que les éprouvettes n'ont pas une coloration uniforme (Cf. Figure 37). Nous savons que les *PEEK* ont des couleurs différentes suivant leur taux de cristallinité : plus le composé est cristallin et plus son aspect est clair. Ce gradient de cristallinité peut témoigner d'un gradient de vitesse de refroidissement. Ce phénomène est bien connu des fabricants de *PEEK* pour l'injection plastique ; "Les températures indiquées permettent d'obtenir un niveau de cristallinité élevé et favorisent un bon remplissage de la cavité. Des températures plus basses conduisent à l'obtention de pièces de couleur non homogène et plus sombre, notamment à ses extrémités et aux angles, due à une baisse de la cristallinité (matériau amorphe) en surface." [11].

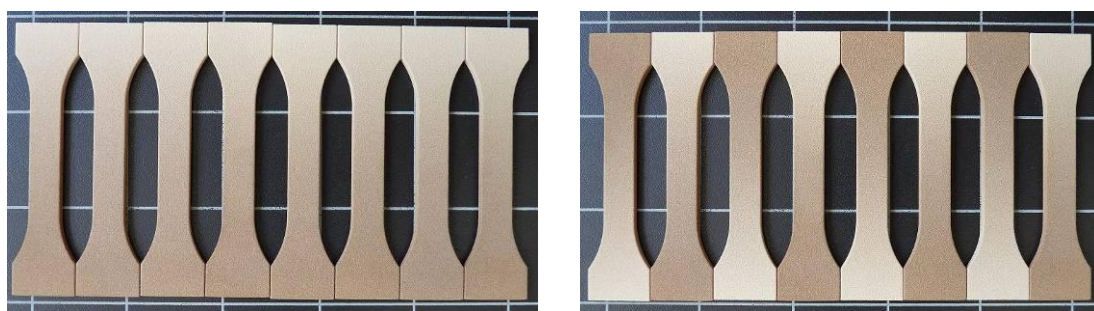


Figure 37 : Éprouvettes en EOS *PEEK* HP3 sens Z (alternées à droite, la longueur des éprouvettes est de 85 mm)

Cette coloration peut aussi être le témoignage d'un autre phénomène : la dégradation du polymère. En effet, le thermoplastique est maintenu en température (dans les bacs d'alimentation) durant un temps différent suivant qu'il est consolidé au début ou en fin de fabrication. Dans le cas d'éprouvettes fabriquées en Z, le temps est directement lié à la hauteur de l'éprouvette, d'où un gradient de coloration suivant l'axe des éprouvettes en Z (sombre dans la partie basse du bac de fabrication). Cette coloration, due à une dégradation thermique (ou thermo-oxydation) du polymère, est accentuée lorsque le thermoplastique est en contact avec les gaz environnants et notamment l'oxygène. Afin de déterminer si la coloration est présente au cœur du matériau, une éprouvette est polie, Figure 38 :



Figure 38 : Eprouvette polie d'EOS *PEEK* HP3® sens Z (la hauteur des éprouvettes est de 85 mm)

La coloration est donc présente à cœur comme en surface de l'éprouvette. Il est donc possible que toute la poudre soit altérée lors de la consolidation. Cela expliquerait que la poudre EOS *PEEK* HP3® ne soit pas recyclable.

Quatre prélèvements ont été effectués aux extrémités d'une éprouvette fabriquée dans le sens Z (pas en surface mais bien dans le cœur de l'éprouvette), deux dans la partie sombre (*PAEK_EOS_Sombre*) et deux autres dans la partie claire (*PAEK_EOS_Clair*). Le but de ces

prélèvements est de mesurer par *DSC* la différence de cristallinité aux extrémités d'une éprouvette fabriquée dans le sens Z, Figure 39.

Comme prévu la partie sombre de l'éprouvette présente une enthalpie de fusion inférieure à la partie claire : 10,7 J/g contre 16,4 J/g. La partie claire contient environ 50 % de masse d'édifices cristallins en plus par rapport à la partie sombre. Ces thermogrammes sont surprenants dans le sens où les pics de fusion sont situés à 385 °C et 395 °C pour respectivement la partie claire et la partie sombre. Ce qui laisse penser que l'EOS *PEEK* HP3® n'est pas un *PEEK* mais plutôt une espèce chimique de la famille des *PAEK*, comme le *PEKK* par exemple (ou *PEKEKK*).

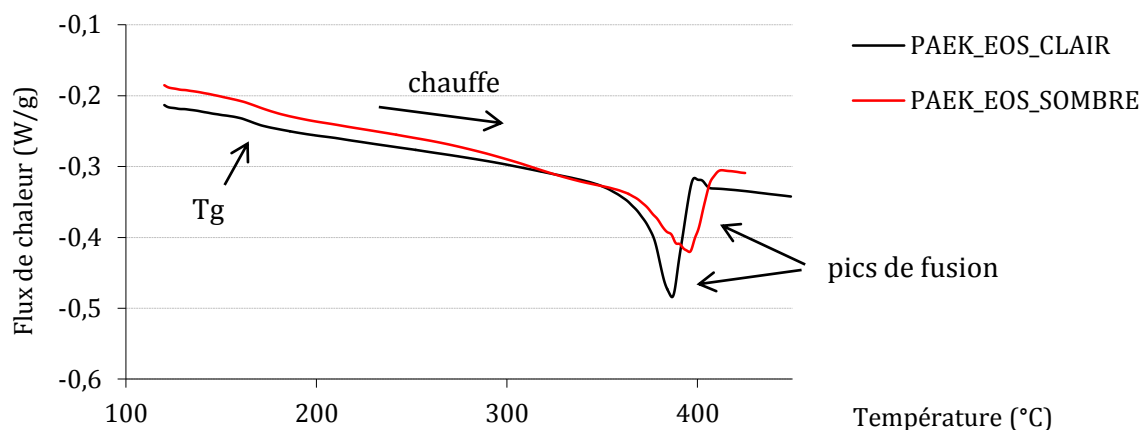
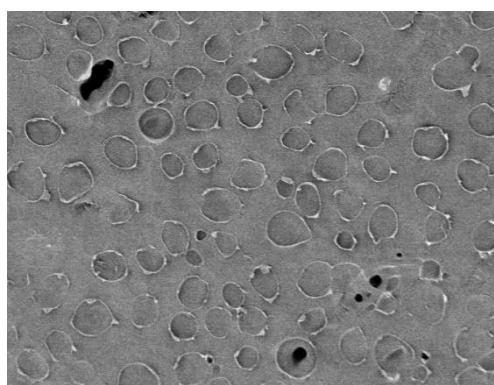


Figure 39 : Thermogrammes *DSC* de l'EOS *PEEK* HP3 dans sa partie sombre et sa partie claire

Afin d'observer la morphologie des édifices cristallins, des ruptures cryogéniques ont été effectuées et n'ont pas permis l'observation de sphérolites. De même, des attaques chimiques ont été entreprises après polissage des échantillons sans permettre d'observer ces structures cristallines. Néanmoins, des structures quasi-circulaires d'une cinquantaine de micromètres de diamètre apparaissent après attaque chimique, Figure 40 :




200 μm 

Figure 40 : Cliché MEB de la surface de rupture cryogénique d'un EOS *PEEK* HP3® (partie claire) consolidé par laser après attaque chimique

Malheureusement, tout comme dans le cas du PA12, rien ne permet de confirmer que ces structures soient représentatives des particules de poudre avant consolidation.

Pour conclure, nous pouvons affirmer que les éprouvettes de traction en EOS PEEK HP3® sont inhomogènes suivant l'axe Z avec une augmentation de 50 % de la masse de polymère cristallisée entre le bas et le haut de l'éprouvette. Sachant que les structures cristallines ont une meilleure tenue mécanique et une meilleure tenue en température, l'étude a été poursuivie par des mesures de microdureté pour confirmer cette différence de propriété mécanique.

3.2.2.2 Microdureté

Des essais de microdureté Vickers ont été effectués à l'aide d'un microduromètre numérique 5114 de la marque buehler et du logiciel d'analyse Omnimet MHTSA. La pénétration est réalisée à l'aide d'une pointe pyramidale en diamant à base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136°. L'essai se déroule suivant la norme EN ISO 6507-1 : la vitesse du pénétrateur est de 10 $\mu\text{m/s}$, le temps de maintien est de 10 s et la masse appliquée est de 25 g. La forme observée après l'indentation est un carré et les diagonales sont mesurées manuellement, Figure 41 :

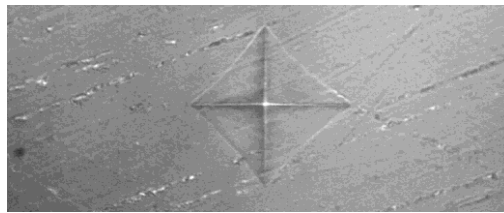


Figure 41 : Cliché en microscopie optique d'une indentation Vickers sous 25 g sur la surface de l'EOS PEEK HP3® après polissage

Le pénétrateur vient donc appliquer un effort sur la surface du matériau qui va se déformer. Lorsque l'effort est relâché et que le pénétrateur s'éloigne de la surface, les déformations viscoélastiques sont en partie recouvrées et les déformations plastiques demeurent visibles. Nous pouvons assimiler cet essai à un chargement en compression suivie d'un retour élastique et visqueux. Ces déformations viscoélastiques rendent la mesure dépendante du temps comme mentionné par Tweedie *et al.* [12]. C'est pourquoi la mesure des diagonales du carré formé par le pénétrateur mesurée entre 45 et 60 s après chaque indentation : les mesures sont ainsi comparables, Figure 42 :

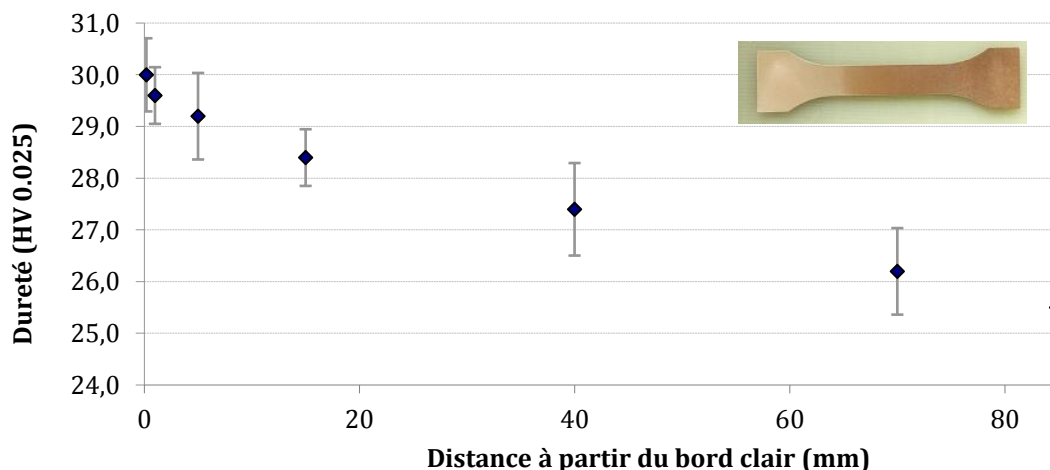


Figure 42 : Profil de dureté le long d'une éprouvette en EOS PEEK HP3® fabriquée dans la direction Z

Ce que nous pouvons déduire de la Figure 42 est que nous avons bien une différence de propriétés mécaniques le long de l'axe de l'éprouvette. La partie claire, la plus cristalline, présente une dureté de 30 HV0,025 et la partie la plus sombre de 25,5 HV0,025, soit une baisse de 15 % par rapport à la dureté de la partie claire. Cette inhomogénéité observée le long d'une éprouvette de 85 mm pose des questions quant à l'interprétation des essais de traction. Nous devons donc rester vigilants quant à la localisation des déformations et de la rupture.

3.2.2.3 Porosité et rugosité

Afin d'analyser la porosité, et comme pour le PA12, une première observation a été effectuée au microscope optique après polissage d'un échantillon. Dans un second temps, un échantillon de matière a été observé par G. Vantenskkeep [PEP - Centre Technique de la Plasturgie et des Composites] en microtomographie X, Figure 43 :

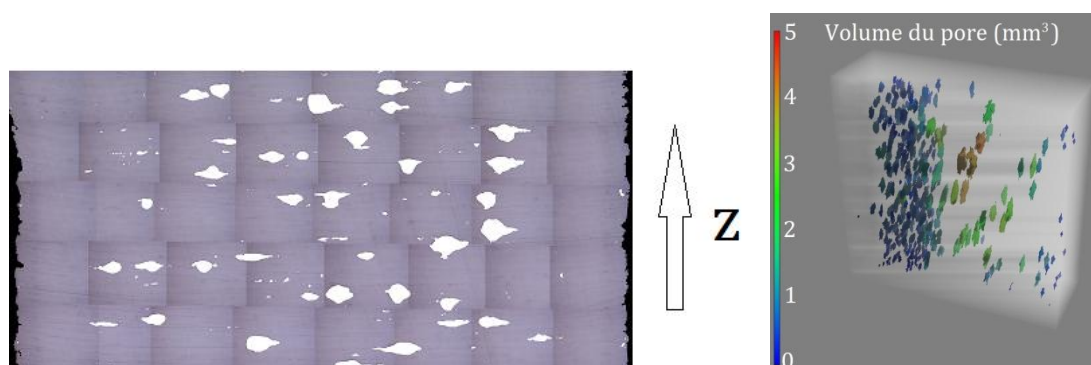


Figure 43 : Observation en microscopie optique de l'EOS PEEK HP3® consolidé par le CALM après polissage (les pores apparaissent en blanc après traitement d'images) à gauche et à droite image reconstituée en trois dimensions à partir des clichés obtenus en microtomographie X

Nous pouvons attester de la présence de pores à l'intérieur de la matière consolidée, tout comme dans le cas du PA12. Cette porosité s'élève à 4,5 % mais l'élément le plus significatif est que les pores ont une hauteur dépassant largement la hauteur d'une couche de poudre. Nous en déduisons donc qu'un défaut apparaît lors de la consolidation d'une couche et vient se propager aux couches suivantes. Ce type de défaut aboutit à des pores de grandes tailles comparativement aux pores observés dans le PA12 (jusqu'à 5 mm³ dans le volume analysé). De plus, ces défauts sont allongés suivant le plan XY et ont tendance à former une entaille, qui est néfaste mécaniquement lorsque le matériau est sollicité dans l'axe Z, Figure 44 :

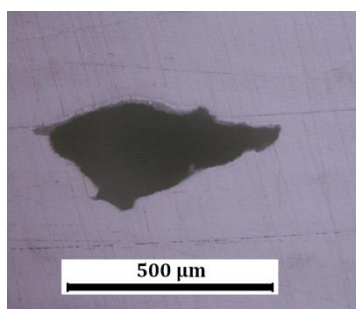


Figure 44 : Observation d'un pore en microscopie optique de l'EOS PEEK HP3® consolidé après polissage (le sens Z de fabrication est vertical)

La fraction volumique de pores est donc équivalente entre le PA12 et l'EOS *PEEK* HP3® mais les conséquences sur la tenue mécanique sont potentiellement très différentes.

L'observation de la rugosité indique, tout comme dans le cas du PA12, une structure périodique régulière due à la dépose des couches de poudre, Figure 45 et Tableau 7 :

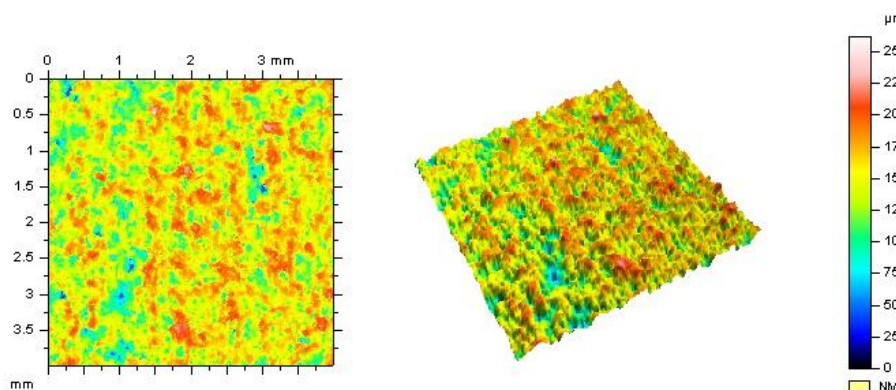


Figure 45 : Représentations en deux et trois dimensions de la rugosité d'un échantillon d' EOS *PEEK* HP3®

Les paramètres S_a et R_a sont déterminés à partir de la surface et d'une ligne virtuelle créée à l'aide de la surface échantillonnée, Tableau 7 :

Sq	28,8	μm	Hauteur quadratique moyenne de la surface
Sa	22,8	μm	Hauteur arithmétique moyenne de la surface
Ra	17,1	μm	Écart moyen arithmétique du profil de rugosité
Rq	22,0	μm	Écart moyen quadratique du profil de rugosité

Tableau 7 : quantification de la rugosité d'un échantillon de *PEEK* HP3

Le S_a du EOS *PEEK* HP3® est de 22,8 μm contre 34,3 pour le PA12, ce matériau présente donc une rugosité moins importante.

3.2.2.4 Propriétés mécaniques

Il vient d'être démontré que le long de l'éprouvette les propriétés mécaniques ne sont pas homogènes. La question de la pertinence d'un essai de traction sur ces matériaux inhomogènes se pose donc. En effet, la base d'un tel essai est d'appliquer un champ de contraintes homogènes et uniaxial (*via* l'application d'un déplacement des mors de l'éprouvette) à une zone utile d'un matériau qui doit lui aussi être homogène. Les essais ont tout de même été réalisés sur de tels matériaux hétérogènes, Tableau 8 et Figure 46.

La rupture apparaît avant que le matériau n'ait atteint son seuil d'écoulement et le matériau semble avoir un comportement linéaire jusqu'à la rupture. Les propriétés mécaniques peuvent se résumer ainsi, Tableau 8 et Figure 46 :

Référence	Direction de fabrication	Module d'élasticité (E, Mpa)	Contrainte à la rupture (R, Mpa)	Allongement à la rupture (A, %)
EOS_PEEK_HP3_Z	z	3500	44,3	1,3
EOS_PEEK_HP3_45	45°	4100	64,2	1,6
EOS_PEEK_HP3_XY	xy	3950	89,8	2,6

Tableau 8 : Propriétés mécaniques de l'EOS PEEK HP3® à température ambiante et pour une vitesse de déformation de $8.10^{-4} s^{-1}$

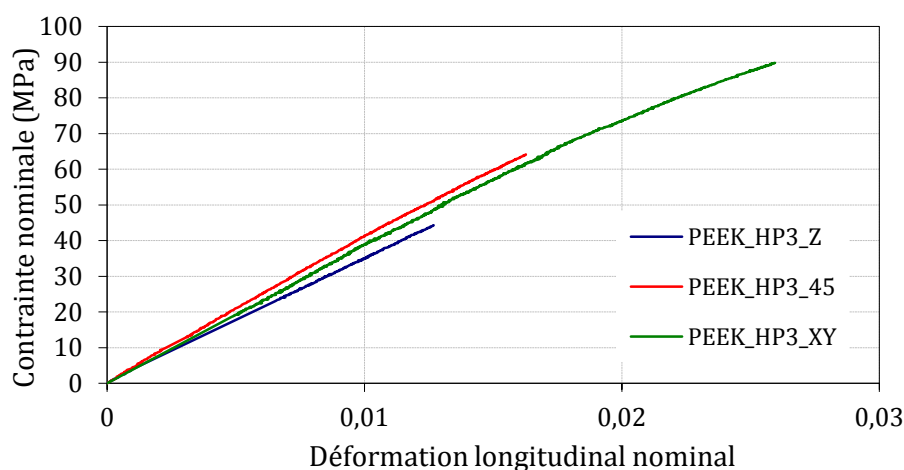


Figure 46 : Courbes de traction sur éprouvettes en EOS PEEK HP3® orientées en Z, à 45° et dans le plan XY dans le bac de fabrication à une vitesse de déformation de $8.10^{-4} s^{-1}$ et à l'ambiante

L'éprouvette fabriquée dans le sens Z a rompu entre deux couches sur plus de 80 % de sa surface, le reste se rompant dans la couche supérieure, Figure 47 :

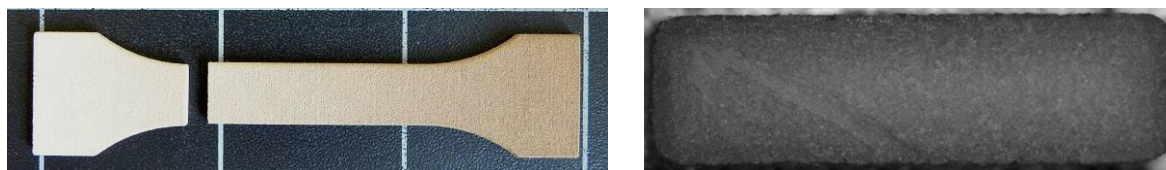


Figure 47 : Faciès de rupture de l'EOS PEEK HP3® fabriqué dans le sens Z observé à la binoculaire (largeur de l'éprouvette = 10mm)

Plus important encore, l'éprouvette a rompu dans sa partie claire, c'est-à-dire dans la partie de l'éprouvette à plus forte fraction massique de phase cristalline. Pourquoi a-t-elle rompu dans sa partie claire alors que les valeurs de micro-dureté laissaient apparaître des propriétés mécaniques supérieures dans cette partie ? L'explication que nous pouvons avancer est que les essais de micro-dureté sollicitent le matériau en compression alors que les essais statiques sollicitent l'éprouvette en traction. Effectivement, la partie la plus cristalline est la plus dure (haute limite d'élasticité en compression) mais cette donnée n'est en rien liée à la qualité du soudage entre les couches (rupture inter-couche). De plus, le matériau est d'autant plus sensible à l'effet d'entaille par la présence de pores qu'il contient une forte fraction massique de phase cristalline.

L'observation au MEB du faciès de rupture de l'EOS PEEK HP3® fabriqué par SLS dans le sens Z montre qu'il est possible d'observer des particules de PEEK non fondues et des cavités où étaient ancrées les particules, Figure 48 :

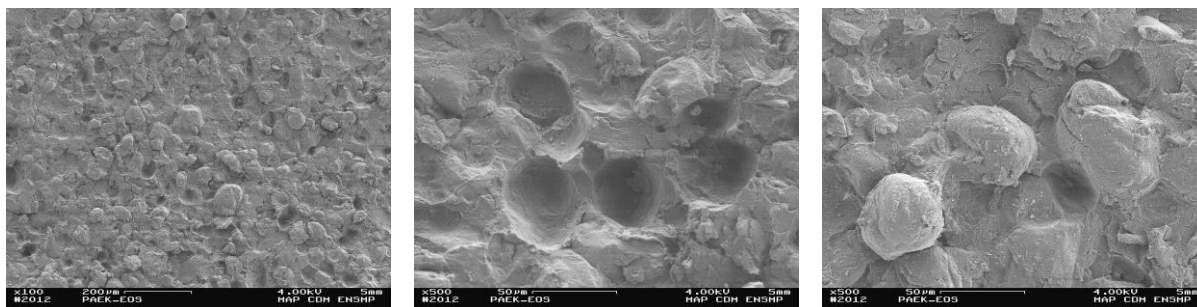


Figure 48 : Faciès de rupture du PEEK EOS fabriqué dans le sens Z observé au MEB

Ces particules sont quasi-sphériques et ont un diamètre moyen de l'ordre de 50 μm (diamètre équivalent aux diamètres des structures observées antérieurement en Figure 40 après attaque chimique, [3.2.2.1](#)).

En regardant plus en détail le faciès de rupture des éprouvettes fabriquées en Z, il est possible de voir que le fabricant a utilisé deux stratégies différentes d'insolation de la poudre selon qu'il s'agissait de consolider le cœur ou le bord de l'éprouvette (Figure 49 à gauche et à droite). De plus, la rupture s'est amorcée à la frontière entre le cœur et le bord, Figure 49 au centre :

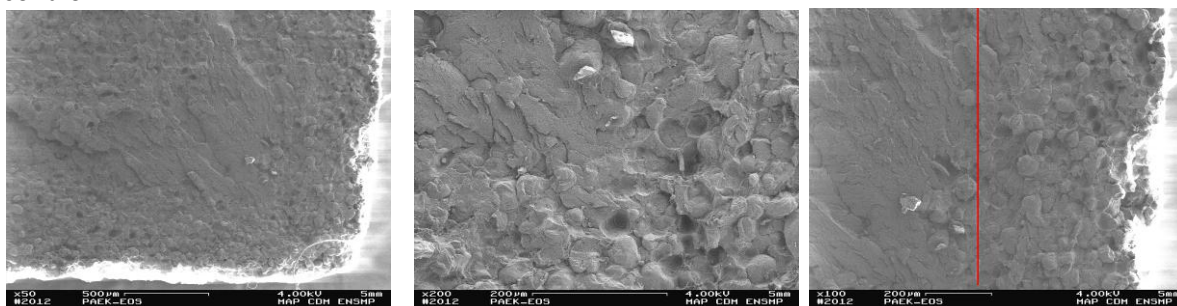


Figure 49 : Faciès de rupture de l'EOS PEEK HP3® fabriqué dans le sens Z observé au MEB

Cette stratégie d'insolation est systématiquement utilisée pour compenser les pertes thermiques entre la matière à consolider et la poudre : elle porte le nom de stratégie de contournement. Classiquement, la stratégie de contournement consiste à augmenter la puissance du laser lors de l'insolation du bord de la pièce. Or, nous constatons ici que la poudre en bordure d'éprouvette est bien moins consolidée que celle au cœur, ce qui laisse penser que la stratégie de contournement utilisée n'est pas adaptée.

Les éprouvettes fabriquées dans le sens XY présentent une rupture très différente, de par leur contrainte à la rupture de 90 MPa contre 44,3 MPa dans le sens Z et de par leur morphologie. Il est possible de reconnaître un faciès typique de rupture d'un PEEK injecté dans le cas des éprouvettes fabriquées dans le plan XY, Figure 50 :

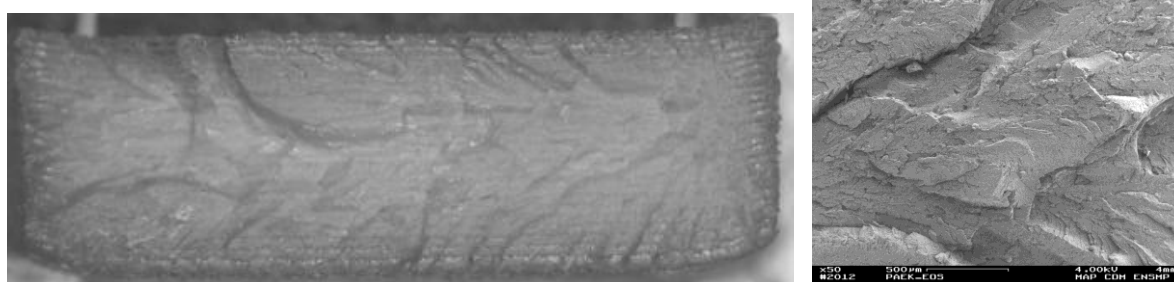


Figure 50 : Faciès de rupture de l'EOS PEEK HP3® fabriqué dans le plan XY et observé au MEB (la largeur de la surface de rupture observée est de 10 mm)

La valeur de la contrainte à la rupture ainsi que le faciès attestent donc d'une bonne consolidation de la matière lorsque l'éprouvette est fabriquée dans le plan XY, et ce, malgré la présence sur le faciès de rupture de quelques rares particules non fondues.

Il est important de noter que la qualité de la consolidation, à travers la présence de particules non-fondues, paraît différente entre les éprouvettes fabriquées en Z et en XY. Toutefois, nous ne savons pas si les paramètres utilisés ont été les mêmes. Si c'était le cas, seule la taille de la zone consolidée par couche différerait, associé à un temps d'insolation par couche différent et qui serait d'autant plus important que la surface à balayer est importante.

3.2.2.5 Bilan de l'analyse de l'EOS PEEK HP3® consolidé par laser

Phases amorphes et cristallines

L'EOS PEEK HP3® consolidé par laser est inhomogène en terme de cristallinité avec une enthalpie de fusion de 10,7 J/g sur la partie basse des éprouvettes contre 16,4 J/g sur la partie haute (éprouvettes de 85 mm de long). Cette différence de cristallinité conduit les éprouvettes de traction à ne pas avoir les mêmes propriétés mécaniques dans leur partie haute et dans leur partie basse, ce qui est confirmé par les essais de microdureté : 30 HV0,025 dans la partie claire, plus cristalline, et 25,5 HV0,025 dans la partie la plus sombre.

Porosité et rugosité

La porosité de la matière consolidée est équivalente à celle du PA12 et atteint 4,5 %. Néanmoins les pores présentent une morphologie bien différente. Dans le cas de l'EOS PEEK HP3®, ils sont allongés dans le sens des couches, se propagent d'une couche à l'autre (sur une dizaine de couches), amplifiant ainsi l'effet d'entaille. Pour ce qui est de la rugosité, elle est plus faible dans le cas de l'EOS PEEK HP3® avec un S_a de 22,8 μm et un R_a de 17,1 μm , Tableau 9 :

	Injection	SLS		
Direction de fabrication	-	Z	45°	XY
T_g en °C	145-150	167		
T_f en °C	340	390		
E en MPa	3500	3500	4100	3950
Contrainte au seuil de plasticité (MPa)	100-120	-	-	-
Contrainte à la rupture, R_m (MPa)	80	44,3	64,2	89,8
Élongation à la rupture, %	44-55	1,3	1,6	2,6
Rugosité R_a	< 0,1	24,9		
Rugosité S_a		34,3		
Porosité (%)	0	4,5		

Tableau 9 : Comparaison des propriétés du PEEK injecté et de l'EOS PEEK HP3® consolidé par SLS

Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont dispersées dans le domaine linéaire, contrairement à celle du PA12 consolidé par laser. Cette dispersion peut s'expliquer par l'inhomogénéité de la matière au sein de l'éprouvette. Une forte fraction surfacique est occupée par des particules de poudre non fondue de 50 μm de diamètre lors de la rupture des éprouvettes fabriquées dans le sens Z.

Cette grande proportion de particules non fondues contraste avec la quasi-absence de telles particules sur le faciès de rupture d'éprouvettes fabriquées dans le plan XY. Ne connaissant pas les paramètres utilisés pour la fabrication de ces éprouvettes, nous ne pouvons donc pas identifier de façon certaine l'origine de ce phénomène.

Les faciès de rupture indiquent que, tout comme dans le cas du PA12, la rupture d'une éprouvette d'EOS PEEK HP3® consolidée par SLS suivant l'axe Z est provoquée par décohesion des couches. Pour ce qui est des propriétés dans le plan XY, la rupture apparaît de façon fragile sans apparition d'un seuil d'écoulement pour des contraintes proches de celles du PEEK injecté (environ 15 % inférieures pour l'EOS PEEK HP3® fabriqué par SLS).

3.2.3 Bilan du PA12 et de l'EOS PEEK HP3® consolidé par SLS

Phases amorphes et cristallines

A l'inverse de l'EOS PEEK HP3®, le PA12 consolidé par laser est homogène en terme de cristallinité au cours de la fabrication. Cette homogénéité atteste de la meilleure maîtrise de l'histoire thermique vue par la matière dans le cas du PA12. Ce degré de maturité inférieur de la technologie de mise en forme du PAEK est confirmé par la dégradation de la matière dans le cas de l'EOS PEEK HP3®. De fait, il n'est pas possible de recycler la poudre non consolidée dans le cas du PAEK d'EOS.

Il est difficile d'établir si la fraction de phase cristalline de l'EOS PEEK HP3® est élevée ou non car il n'a pas été possible de déterminer avec certitude la composition de cette poudre. Nous pouvons néanmoins affirmer que la fraction cristalline de phase cristalline dans le PA12 est élevée et lui confère des propriétés mécaniques dans le domaine linéaire supérieures à celle du PA12 injecté.

Porosité

Dans le cas du PA12 la porosité est répartie de façon homogène dans le volume du matériau et atteint des valeurs d'environ $5,0 \pm 0,75$ %. Les pores la composant sont répartis de façon homogène, ont des tailles de quelques dizaines de micromètres et peuvent être attribués à la présence de gaz occlus. Dans le cas de l'EOS PEEK HP3®, cette porosité atteint la même valeur 4,5 %. L'origine de celle-ci semble différente car les pores se propagent de couche en couche pour atteindre plusieurs centaines de micromètre ; un défaut d'étalement de la poudre est donc suspecté. De par leur morphologie, il est probable que ces pores soient plus néfastes mécaniquement que les pores contenus dans le PA12.

Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PA12 consolidés par SLS sont assez peu dispersées, de l'ordre de 4 % et supérieures à celles du PA12 injecté dans le domaine linéaire : $E = 1680$ MPa, $R_{p0,2} = 26,4$ MPa et $\nu = 0,39 \pm 0,1$. A l'opposé, les propriétés mécanique de l'EOS PEEK HP3® sont anisotropes dans le domaine linéaire et le module d'Young varie entre 3500 et 4100 MPa. De plus, l'EOS PEEK HP3® a des propriétés mécaniques inhomogènes dans la zone utile des éprouvettes de traction.

Pour ce qui est des propriétés mécaniques dans le domaine plastique du PA12 et de l'EOS PEEK HP3®, elles sont anisotropes. La déformation à rupture varie de 4,2 à 19,2 % entre la

direction Z et le plan XY pour le PA12 (elle est d'environ 500 % pour un PA12 injecté). Dans le cas de l'EOS PEEK HP3®, cette déformation varie de 1,3 à 2,6 % pour les mêmes directions.

D'une façon générale il apparaît que la technique de consolidation du PA12, tout comme de l'EOS PEEK HP3®, est limitée par la maîtrise de l'homogénéité du champ et de l'histoire thermiques de la matière. Dans le cas du PA12 les deux conséquences principales sont de devoir placer les éprouvettes au centre du bac de fabrication et une moins bonne tenue mécanique dans la direction Z. Dans le cas de l'EOS PEEK HP3®, les deux conséquences principales que nous avons constatées sont une inhomogénéité de la consolidation dans la direction Z de fabrication et une moins bonne tenue mécanique dans cette direction.

Cette difficulté de la maîtrise thermique du procédé est directement liée à l'architecture des machines et à la stratégie d'utilisation de leurs différentes capacités. Les partenaires du projet souhaitant mettre en œuvre les cinq poudres de PEEK et PEKK étudiées dans le chapitre 2 vont donc directement être confrontés à ce problème.

3.3 Matériaux de l'étude : *PEEK* et *PEKK*

Plusieurs centaines d'éprouvettes en *PEEK* et *PEKK* ont été fabriquées durant cette étude dans le but d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques dans le sens Z et le plan XY ou XZ, peu de contraintes internes après la fabrication (et donc peu de déformations susceptibles de se libérer), des temps et des coûts de fabrication compatibles avec les exigences des industriels ou encore une capacité des particules de poudre à être recyclées. Il n'est pas pertinent de présenter dans ce manuscrit tous les résultats obtenus sur ces matériaux. C'est pourquoi le choix s'est porté sur la présentation des résultats permettant de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la fabrication et des essais mécaniques. Les éprouvettes présentant les performances mécaniques les plus élevées sont aussi traitées.

Les éprouvettes en *PEEK* (*PEEK_A* puis *PEEK_B*) sont abordées en premier, puis les éprouvettes en *PEKK* (*PEKK_A*, *PEKK_B* et enfin *PEKK_C*).

3.3.1 Mise en forme des *PEEK*

Les propriétés des trois poudres de *PEEK* définies au chapitre 2 ont permis aux utilisateurs de machines *SLS* de mettre en forme des matériaux aux caractéristiques microstructurales, et donc mécaniques, très variables : des porosités comprises entre 0,04 % à plus de 50 %, des modules d'élasticité, E , variant de 850 MPa à plus de 4000 MPa, des seuils d'écoulement de 20 à 90 MPa ou des ruptures fragiles et enfin des contraintes à la rupture jusqu'à 90 MPa.

3.3.1.1 Cas du *PEEK_A*

La poudre de *PEEK_A* ne permet pas aux utilisateurs de machines de l'étaler au-dessus de sa plage de transition vitreuse ($T_g = 145\text{ °C}$). Aussi, la température de la surface du bac de fabrication reste-t-elle inférieure à 150 °C. Cette température, relativement basse par rapport à la température de fusion du composé ($T_f = 346\text{ °C}$), est un désavantage car une quantité d'énergie importante doit être fournie par le laser, ce qui conduit à une interaction laser/matière plus violente. Mais surtout, à cette première difficulté, vient s'ajouter le phénomène de trempe subi par le matériau suite au passage du faisceau laser. En effet, la différence de température entre la matière non fondue (maintenue à la température de préchauffage) et la matière juste fondue est de l'ordre de 200 °C ou plus. Cette trempe peut avoir tendance à introduire des contraintes internes et engendrer au final des éprouvettes déformées. Néanmoins, il a été montré (dans le chapitre 2, [2.6.3](#)) que l'aptitude à la coalescence des particules de poudre, définie par le temps de coalescence, est environ 10 fois meilleure dans le cas du *PEEK_A* que dans le cas du PA12. Cet avantage a donc facilité la mise en forme des éprouvettes dans le plan XZ.

Les propriétés mécaniques des éprouvettes de *PEEK_A* varient de façon importante :

- module d'élasticité de 900 à 4000 MPa
- contrainte à la rupture de 17 à 90 MPa
- élongation à la rupture de 2 à plus de 20 %

Les vitesses de construction en $\text{cm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ne nous sont pas connues, mais l'utilisateur de la machine nous annonce que les temps de fabrication sont relativement longs pour les

éprouvettes ayant des propriétés mécaniques proches du PEEK injecté. Ce temps de fabrication, associé au coût horaire de fonctionnement de la machine, limite toujours la diffusion de ces matériaux au secteur aéronautique.

Afin d'illustrer les matériaux obtenus à partir de poudre de PEEK_A, trois éprouvettes dans le plan XZ et obtenues avec trois jeux de paramètres différents sont présentées.

Deux éprouvettes avec la même cristallinité et une porosité différente

Les deux premières éprouvettes ont un aspect extérieur assez différent : la première (qui sera notée PEEK_A_40MPa) est plus sombre que la deuxième (qui sera notée PEEK_A_20MPa), ce qui laisse supposer qu'elle a subi une dégradation thermique plus importante et/ou qu'elle est moins cristalline, Figure 51 :



Figure 51 : Photographie des éprouvettes PEEK_A_20MPa à gauche et PEEK_A_40MPa à droite (la longueur des deux éprouvettes est de 85 mm), fabriquée en XZ (orientées sur la tranche)

Néanmoins, deux analyses DSC montrent que l'enthalpie de fusion des phases cristallines des deux éprouvettes est strictement équivalente, Figure 52 :

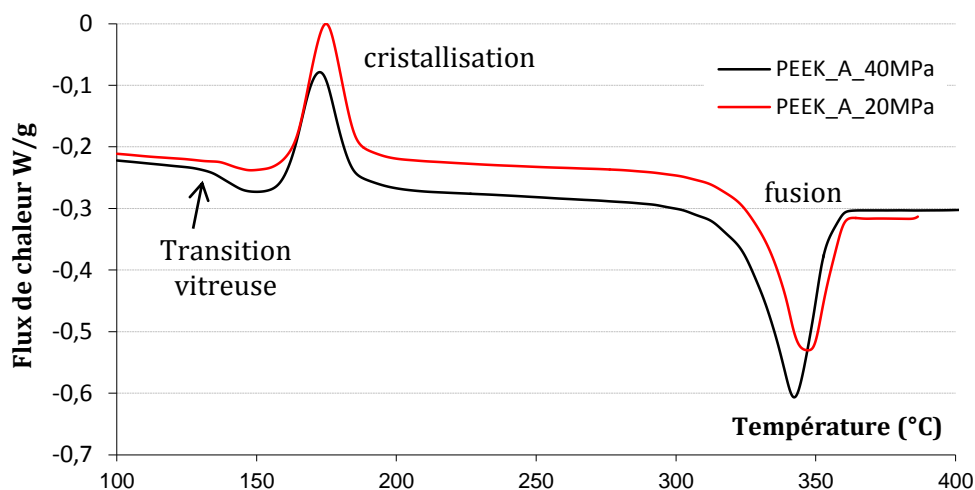


Figure 52 : Thermogramme DSC des deux PEEK_A consolidés

La mesure des enthalpies de fusion de chacune des deux courbes est de 40,2 et 40 J/g (soit 31 % de cristallinité en masse), ce qui est très similaire aux valeurs obtenues pour la poudre avant consolidation (c'est-à-dire 32 % de cristallinité). Il en est de même pour les enthalpies de cristallisation : 20,0 et 19,3 J/g. La couleur brune localement observée sur l'éprouvette PEEK_A_40MPa correspond donc à une légère dégradation du matériau lors de sa fabrication. Cette différence de dégradation peut laisser penser que l'éprouvette a reçu une énergie plus importante lors du passage du faisceau laser ou n'a pas été suffisamment protégée de l'oxygène par le flux gazeux en suspension. De même, une légère différence au passage de la transition vitreuse apparaît, la relaxation endothermique est plus importante dans le cas du PEEK_A_40MPa, ce qui laisse supposer que la trempe subie par la matière est plus importante pour cette éprouvette que pour le PEEK_A_20MPa.

L'observation au microscope optique des coupes de ces deux éprouvettes laisse apparaître des pores uniformément répartis et de petites tailles. La porosité est respectivement de 39 % pour l'éprouvette *PEEK_A_20MPa* et de 20 % pour l'éprouvette *PEEK_A_40MPa*, Figure 53 :

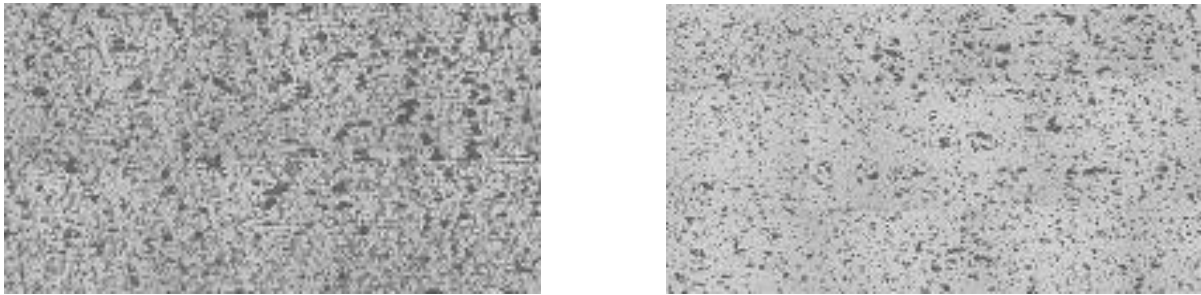


Figure 53 : Photographie après polissage des éprouvettes *PEEK_A_20MPa* à gauche et *PEEK_A_40MPa* à droite, le sens de fabrication est vertical

Aussi, la légère dégradation s'accompagne-t-elle d'une meilleure densification de la matière ce qui nous conforte dans l'idée que le matériau *PEEK_A_40MPa* a reçu plus d'énergie par unité de volume que le *PEEK_A_20MPa*. Un essai de traction a été effectué sur chacune de ces éprouvettes à une vitesse de déformation de 8.10^{-4} s^{-1} , Figure 54 :

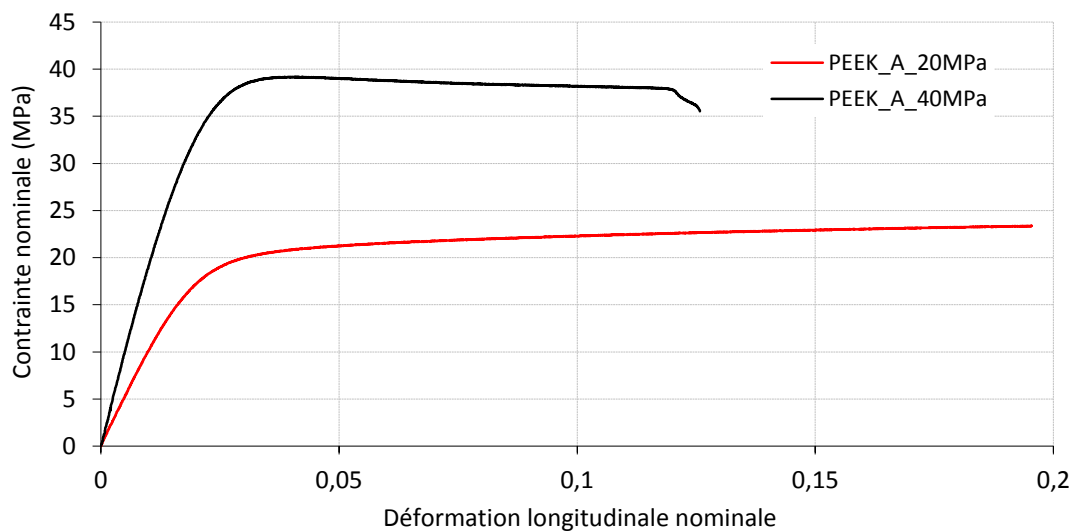


Figure 54 : Courbes de traction des éprouvettes *PEEK_A_20MPa* et *PEEK_A_40 MPa* fabriquées dans le plan XZ (vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

L'essai de traction sur l'éprouvette *PEEK_A_20MPa* a été stoppé automatiquement par la machine aux environs des 20 % de déformation car le capteur de mesure du déplacement est arrivé à son maximum. Le calcul des modules d'élasticité, des contraintes et des déformations à la rupture aboutit aux résultats suivant, Tableau 10 :

Référence	Module d'élasticité (E, Mpa)	Limite d'élasticité (R _{p0,2} , MPa)	Contrainte à la rupture (R, Mpa)	Allongement à la rupture (A, %)
PEEK_A_20MPa	1000	17	>24	>20
PEEK_A_40MPa	1900	35	39,2	12,6

Tableau 10 : Résultats des essais de traction des éprouvettes PEEK_A_20MPa et PEEK_A_40 MPa fabriquées dans le plan XZ

L'éprouvette contenant une porosité deux fois plus importante apparaît comme possédant un module d'Young et une limite d'élasticité (R_{p0,2}) près de deux fois plus faibles. Nous constatons donc qu'en passant de 20 à 40 % de porosité, les propriétés mécaniques dans le domaine élastique sont divisées par deux. Pour ce qui est du faciès de rupture des deux éprouvettes, il est possible d'observer très distinctement la structure en couches et parfois un délaminage entre les couches consolidées, Figure 55 :



Figure 55 : Photographies des éprouvettes PEEK_A_20MPa (à gauche) et PEEK_A_40MPa (à droite) après rupture, le sens de fabrication Z est vertical

Cette structure en couches est encore mieux observable au microscope électronique à balayage à partir des faciès de rupture, Figure 56 :

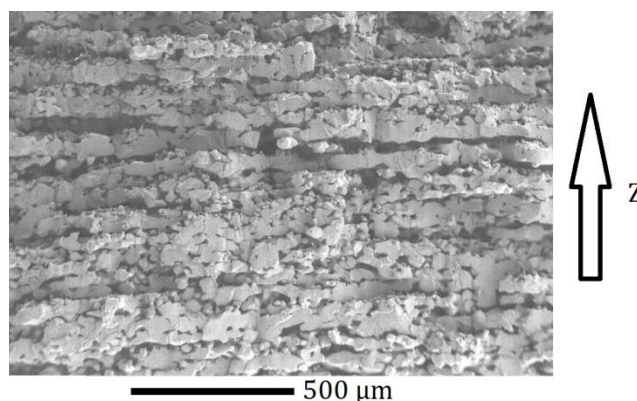


Figure 56 : Fractographie du PEEK_A_40MPa après rupture observée en microscopie électronique à balayage

On peut se demander pourquoi avec une porosité multipliée par deux les propriétés mécaniques dans le domaine élastique sont divisées par deux. Tenons le raisonnement simple suivant :

- **hypothèse 1** : les éprouvettes sont composées d'un matériau homogène constitué de deux phases : des pores et un PEEK identique pour les deux éprouvettes (même masse moléculaire, même dispersion, même adjuvant, même plastifiant, etc.) puisque qu'issu de la même poudre et possédant une même cristallinité.

- **hypothèse 2** : la mesure par analyse d'images de la fraction surfacique de la porosité équivaut à la fraction volumique dans l'intégralité de l'éprouvette (rappelons qu'à 1 % près la fraction volumique mesurée par microtomographie X est la même que celle mesurée par analyse d'images).
- **hypothèse 3** : la résistance mécanique intrinsèque du *PEEK* est uniquement dépendante de la seule fraction volumique de phase cristalline détectée par *DSC*, elle est donc égale pour les deux éprouvettes.
- **hypothèse 4** : l'interaction des pores entre eux est considérée équivalente pour les deux éprouvettes et dans le domaine élastique.

Soit : χ_1 la porosité de l'éprouvette de *PEEK_A_20MPa* = 39%
 χ_2 la porosité de l'éprouvette de *PEEK_A_40MPa* = 20%
 E_1 le module d'Young de l'éprouvette de *PEEK_A_20MPa* = 1000 MPa
 E_2 le module d'Young de l'éprouvette de *PEEK_A_40MPa* = 1900 MPa
 σ_1 la limite d'élasticité à 0,2% de l'éprouvette de *PEEK_A_20MPa* = 17 MPa
 σ_2 la limite d'élasticité à 0,2% de l'éprouvette de *PEEK_A_40MPa* = 35 MPa

Il est alors théoriquement possible de remonter au module et à la limite d'élasticité du *PEEK_A* composant le *PEEK_A_20MPa* et le *PEEK_A_40MPa* en considérant que les éprouvettes sont totalement denses. Nous devrions donc aboutir, compte tenu des hypothèses précédentes, aux mêmes valeurs de E quelle que soit l'éprouvette considérée :

- Pour l'éprouvette *PEEK_A_20MPa* : $E = E_1 / (1 - \chi_1) = 1640$ MPa et $R_{p0,2} = 28$ MPa
- Pour l'éprouvette *PEEK_A_40MPa* : $E = E_2 / (1 - \chi_2) = 2375$ MPa et $R_{p0,2} = 44$ MPa

Les deux modules d'élasticité ainsi que les deux limites d'élasticité sont nettement différents. Les propriétés élastiques des matériaux thermoplastiques fabriqués par *SLS* ne peuvent donc pas être aussi simplement liées à la porosité, pour une même fraction massique de phase cristalline. Dans le cas d'éprouvettes fabriquées dans la direction de fabrication, c'est le soudage inter-couches qui pilote la rupture. Ce soudage inter-couches et donc l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires n'est pas visible au microscope optique et électronique avec les différentes techniques de préparation des échantillons utilisées. Dans le cas d'éprouvettes fabriquées dans le plan XZ, il se pourrait qu'un autre mécanisme microstructural pilote la résistance mécanique dans le domaine élastique, comme par exemple un enchevêtrement inhomogène des chaînes macromoléculaires dans le plan XZ.

Les observations microstructurales par microscopie optique et électronique ont donc été plus poussées sur ces deux éprouvettes. Si nous regardons plus en détails le thermoplastique après polissage à l'OPS, connu pour son activité chimique, nous pouvons détecter au microscope optique l'existence de deux phases à l'intérieur même du *PEEK*, Figure 57 :

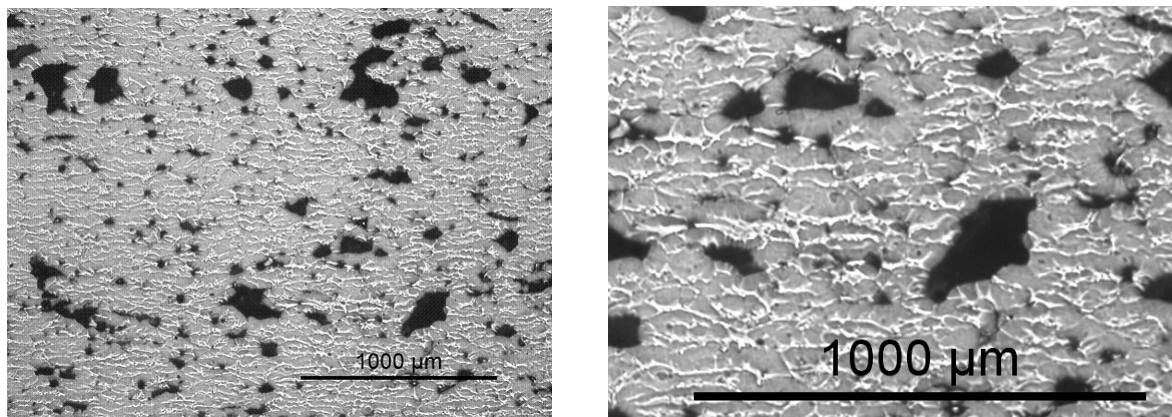


Figure 57 : Observation en microscopie optique des surfaces polies à l'OPS du *PEEK_40_MPa* (la porosité apparaît en noir), le sens de fabrication Z est vertical

Cette observation est en contradiction avec l'hypothèse 1 (matériaux homogènes) et pourrait expliquer la différence de propriétés élastiques entre les deux éprouvettes.

Il est difficile d'identifier l'origine et la différence de propriétés mécaniques entre le *PEEK* de couleur sombre et le *PEEK* de couleur claire de la Figure 57. Compte tenu de la morphologie des zones sombres, nous pouvons subodorer qu'il s'agit du cœur des particules de *PEEK_A* pas ou peu fondus. Ainsi la partie qui apparaît blanche serait le liant entre chaque particule de *PEEK_A*. Des attaques chimiques ont été tentées comme celles effectuées sur le PA12, mais sans succès, tout comme des essais de nano-indentation. Les observations du PA12 après attaque permanganique, soutiennent la thèse qu'il est possible de mettre en évidence le cœur des particules de poudre n'ayant pas fondu, sans en être certain. Nous pouvons imaginer que si effectivement les particules de poudre ne fusionnent pas intégralement, l'enveloppe autour de chaque cœur de particule non fondu ne présente pas la même tenue mécanique que le cœur : degré d'enchevêtrement des macromolécules, cristallinité, *etc.*

Il n'est donc pas possible d'exprimer simplement les propriétés élastiques des matériaux consolidés par leur simple porosité, pour une même fraction cristalline. Pour ce qui est des propriétés mécaniques du domaine plastique, la précédente constatation est d'autant plus vraie.

Un maximum de tenue mécanique

À partir des essais de fabrication et de l'analyse des éprouvettes de *PEEK_A*, il est possible d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés mécaniques dans le plan XY, et ce, malgré la difficulté de mise en couches. Des contraintes à la rupture allant jusqu'à 90 MPa ont pu être mesurées sur certaines éprouvettes pour un module d'Young de 4000 MPa, Figure 58 :

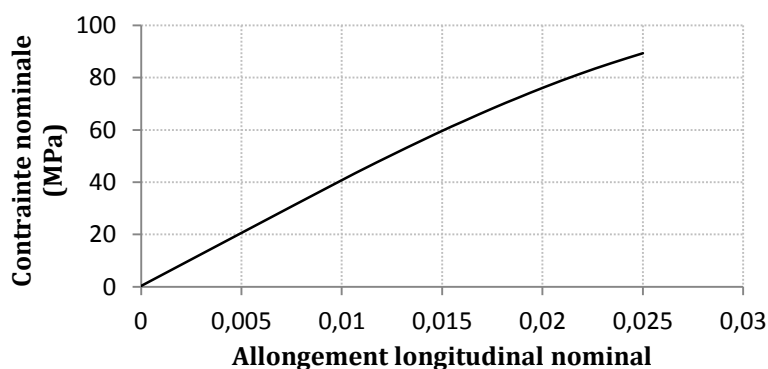


Figure 58 : Courbe de traction d'une éprouvette en *PEEK_A*, fabriquée dans le plan XY, atteignant 90 MPa à la rupture (vitesse de déformation = 8.10^{-4} s^{-1})

En conclusion, nous pouvons dire qu'il est possible de fabriquer des éprouvettes en *PEEK_A* dans le plan XY avec de bonnes propriétés mécaniques. Par ailleurs, des temps de fabrication assez longs, inconnus, sont demandés. Ces longs temps de fabrication augmentent les coûts de mise en œuvre par *SLS* et limitent ainsi la diffusion de ce matériau. Néanmoins, des applications à forte valeur ajoutée peuvent toujours être envisagées.

3.3.1.2 Cas du *PEEK_B*

Contrairement au *PEEK_A*, seules neuf éprouvettes ont été fabriquées dans le plan XZ. En effet, deux difficultés se sont conjuguées, à savoir : la possibilité de n'étaler la poudre que jusqu'à 130 °C et le temps de coalescence des particules de poudre de *PEEK_B* plus de dix fois supérieur au temps de coalescence du PA12 (le plaçant comme le plus lent à coalescer des six poudres analysées, voir Chapitre 2, [2.6.3](#)). Les éprouvettes ont tout de même une couleur homogène après fabrication, Figure 59 :

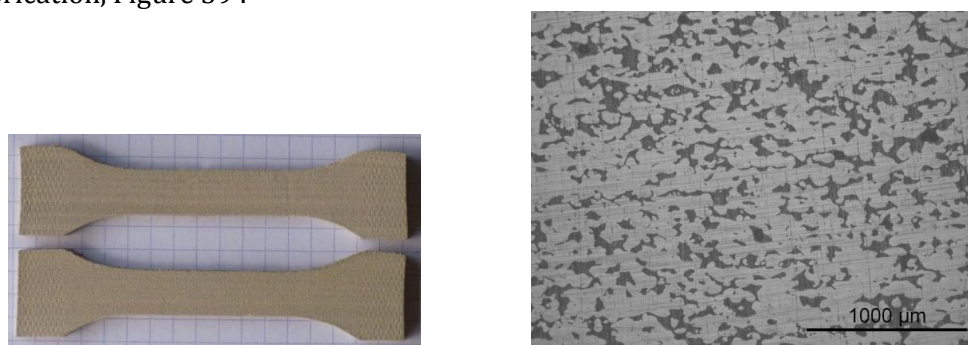


Figure 59 : Photographie des éprouvettes de *PEEK_B* (la longueur des éprouvettes est de 85 mm) à gauche et à droite cliché en microscopie optique d'un échantillon de *PEEK_B* après polissage (pas de traitement d'image, la porosité apparaît en gris foncé), pour les deux photographies l'axe de fabrication est vertical

La mesure de la porosité par analyse d'images aboutit à une fraction volumique de 27 % pour les 9 éprouvettes. Cette porosité est importante mais les pores sont de petites tailles et uniformément répartis dans le volume des éprouvettes. Parmi ces neuf éprouvettes, trois jeux de paramètres différents ont été testés, ce qui permet de tester trois éprouvettes par jeu de paramètres, Figure 60 :

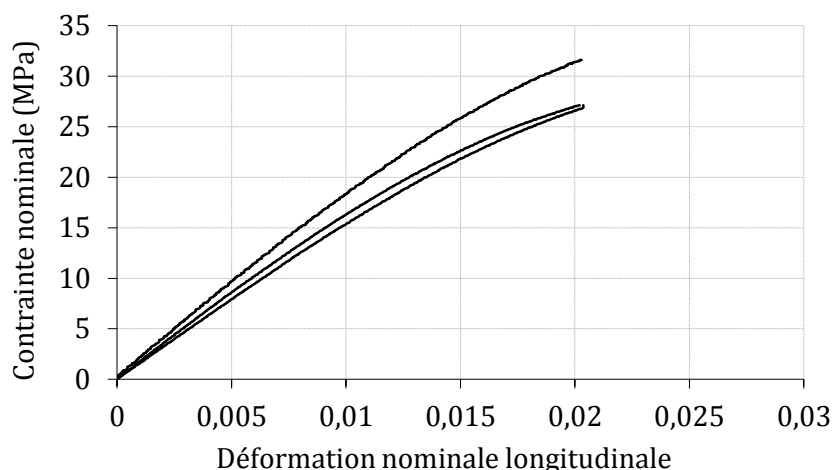


Figure 60 : Courbes de traction des 3 jeux de paramètres testés pour mettre en forme le *PEEK_B* dans le plan XZ par *SLS* (vitesse de déformation = 8.10^{-4} s^{-1})

Les trois jeux de paramètres testés aboutissent à des matériaux ayant quasiment les mêmes propriétés mécaniques, Tableau 11 :

Référence	Module d'élasticité (E, Mpa)	Contrainte à la rupture (R, Mpa)	Allongement à la rupture (A, %)
PEEK_B_1	1543	27,1	2,0
PEEK_B_2	1653	27,1	2,0
PEEK_B_3	1819	31,6	2,0

Tableau 11 : Propriétés mécanique en traction des 3 jeux de paramètres testés pour mettre en forme le PEEK_B dans le plan XZ par SLS

Dans le cas de ces trois matériaux, la rupture intervient avant le seuil d'écoulement et les faciès de rupture font apparaître la structure en couches des matériaux consolidés, Figure 61 :



Figure 61 : Faciès de rupture observés sur les éprouvettes de PEEK_B consolidées dans le plan XZ

Les utilisateurs de machines du projet ne sont pas allés plus loin dans la fabrication d'éprouvettes en PEEK_B compte tenu des performances en termes de temps et de facilité de consolidation (comparativement aux autres poudres du projet).

3.3.1.3 Cas du PEEK_C

Il a été montré que les problèmes de mise en forme du PEEK_A et du PEEK_B découlent essentiellement du problème lié à la mise en couches de ces poudres à des températures voisines de leur plage de transition vitreuse. Néanmoins, cette difficulté n'empêche pas une très bonne consolidation. Dans le cas du PEEK_C, la poudre est enrobée et permet son étalement à des températures bien supérieures à sa plage de transition vitreuse, jusqu'au début de sa plage de fusion. Ce problème de mise en couches ne s'est donc pas posé.

Lorsque le laser vient insoler le lit de poudre, il est possible d'observer de petits éclats lumineux. Ces éclats lumineux peuvent être associés à une incandescence du noir de carbone (enrobage) porté au rouge ou au blanc, liée à une absorption importante du faisceau laser. Cette montée en température très importante et localisée peut conduire à une dégradation du matériau polymère. Ces dégradations peuvent nuire à la bonne santé matière du PEEK consolidé, mais il est difficile de mesurer et d'observer d'éventuelles conséquences de ces dégradations sur la tenue mécanique des matériaux.

Ainsi, plusieurs jeux de paramètres ont pu être testés afin de mettre en forme des éprouvettes dans le plan XZ, Figure 62 :

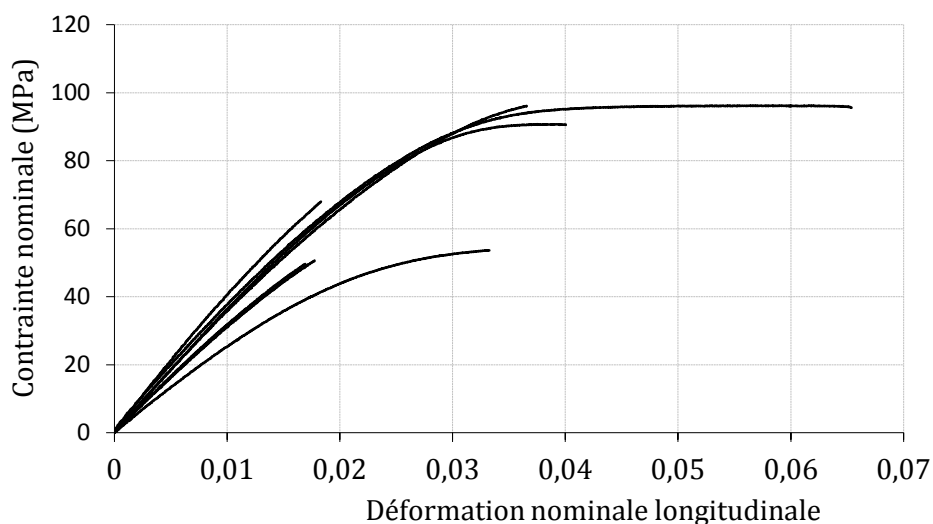


Figure 62 : Courbes de traction des éprouvettes en *PEEK_C* consolidées dans le plan XZ par SLS (vitesse de déformation= 8.10^{-4} s^{-1})

Deux éprouvette atteignent quasiment 100 MPa, présentent un seuil d'écoulement et une rupture après 6,5 % de déformation. Ces caractéristiques sont équivalentes à un *PEEK* injecté (Cf. Chapitre 2, [2.1.2](#)).

Un grand nombre d'éprouvettes dans le plan XY ont pu être testées, ce qui a permis d'appréhender le lien direct entre résistance mécanique et porosité. En rouge est représentée la contrainte théorique au seuil d'écoulement d'un matériau composé de *PEEK* et d'une fraction de pores (cette limite ne prend pas en compte l'acuité et les interactions des défauts), Figure 63 :

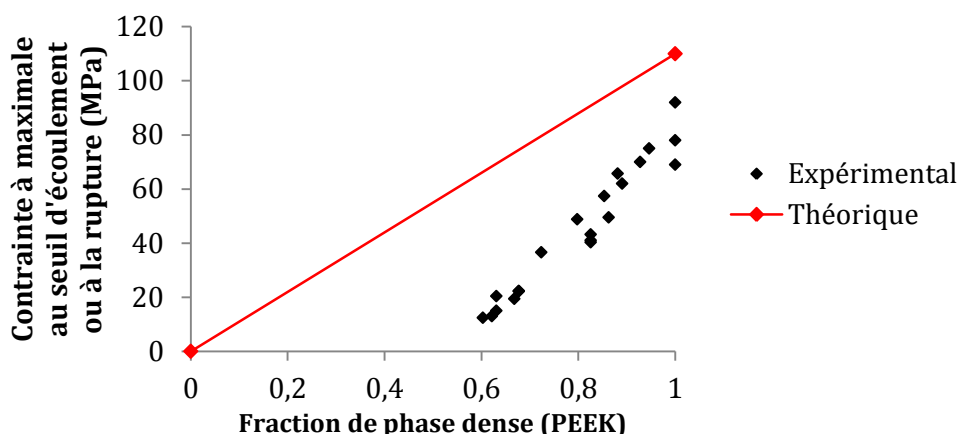


Figure 63 : Propriétés mécaniques en traction des éprouvettes en *PEEK_C* consolidées dans le plan XY par SLS (vitesse de déformation = 8.10^{-4} s^{-1}) et limite mécanique maximale théorique d'un *PEEK* poreux (sans prise en compte de l'acuité et de l'interaction des pores)

Cette résistance est virtuelle mais permet de se rendre compte que la simple présence d'une porosité ne participant pas à la tenue mécanique ne permet pas d'expliquer l'abatement des propriétés mécaniques des matériaux consolidés par SLS.

Il existe une relation de linéarité entre la densification de la matière et sa résistance mécanique mais dont la pente est différente de celle de la résistance virtuelle (50 % plus rapide dans le cas de matériaux consolidés par SLS). Cette relation de linéarité témoigne de l'existence d'un lien entre la porosité et la qualité de la consolidation. Ce lien n'est pas seulement fonction

de la fraction de phase solide car ce dernier ne peut expliquer seul l'augmentation des propriétés mécaniques en fonction de la porosité.

Signalons que la porosité témoigne du temps de maintien de la matière en fusion et/ou surfusion et de l'homogénéité thermique à l'intérieur d'une couche lors de sa consolidation. Plus ce temps de maintien à l'état liquide est long, plus la matière se densifie et plus la matière se consolide par la mobilité des chaînes macromoléculaires (soudage inter-couche). Ce qui peut expliquer que la croissance de la résistance mécanique en fonction de la porosité augmente 50 % plus rapidement qu'en considérant simplement la présence de pores.

Rôle de la cristallinité pour deux éprouvettes présentant peu de porosité (XY et XZ)

De plus, un autre effet influence les propriétés mécaniques de la matière pour des densités proches de 1. Afin d'appréhender ce phénomène, deux éprouvettes fortement densifiées dans le plan XY et XZ (sur la tranche) ont été sélectionnées. Les deux éprouvettes présentent une porosité de 0,23 % et 0,036 %, dénommées respectivement *PEEK_C_0.2* et *PEEK_C_0.04*, Figure 64 et 65 :

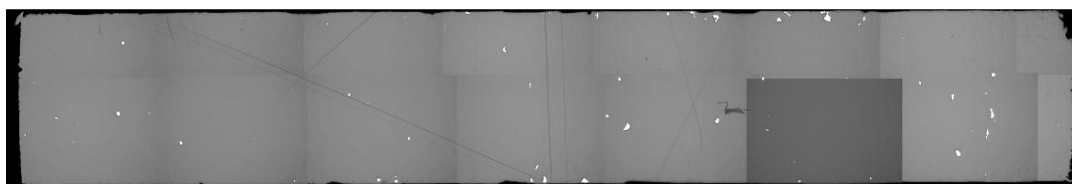


Figure 64 : Photographie en microscopie optique (réflexion) de l'éprouvette *PEEK_C_0.2* après polissage et traitement de l'image (les pores apparaissent en blanc), le sens de fabrication est horizontal (XY)



Figure 65 : Photographie en microscopie optique (réflexion) de l'éprouvette *PEEK_C_0.04* après polissage et traitement de l'image (les pores apparaissent en blanc), le sens de fabrication est horizontal (XZ)

Rappelons que la détermination de la porosité par analyse d'images demande à ce que la surface échantillonnée soit représentative. Aussi, cette surface doit-elle être d'autant plus importante que ces deux porosités sont faibles (pour des tailles de pores équivalentes).

Dans le cas de l'éprouvette *PEEK_C_0.2*, la surface élémentaire représentative peut être évaluée à 16 mm². La valeur de l'écart-type pour 38 mm² est de 0,1 %, ce qui conduit à une porosité de 0,23 ± 0,1 %. Pour l'éprouvette *PEEK_C_0.04* la porosité est de 0,036 ± 0,02 % (pour une surface élémentaire représentative de près de 100 mm²).

La face inférieure de l'éprouvette *PEEK_C_0.04* est plus rugueuse et bombée (bonus Z) que celle de l'éprouvette de *PEEK_C_0.2*. Cette rugosité importante est liée au positionnement de l'éprouvette dans le bac de fabrication. En effet, l'éprouvette *PEEK_C_0.04* est placée à plat dans le bac de fabrication (XY) alors que l'éprouvette *PEEK_C_0.2* est placée sur sa tranche (XZ). Concernant la cristallinité de ces deux éprouvettes, elle est semblable à celle du *PEEK_A* et environ égale à 30 % (l'enthalpie de fusion mesurée par DSC est de 38 ± 1 J/g pour le *PEEK_C_0.2* et de 41 ± 1 J/g pour le *PEEK_C_0.04*).

Les conséquences mécaniques d'une diminution d'un facteur cinq de la porosité, d'une légère augmentation de la cristallinité et d'une augmentation marquée de la rugosité peuvent être observées sur la Figure 66 :

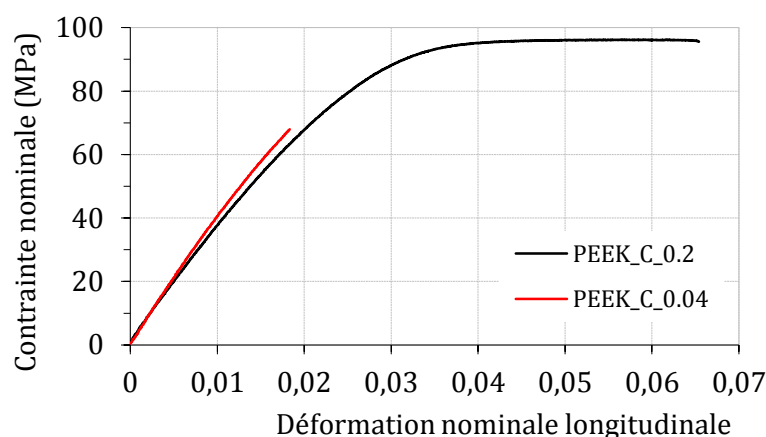


Figure 66 : Courbes de traction des éprouvettes en *PEEK_C* testées parallèlement aux couches (vitesse de déformation= 8.10^{-4} s^{-1})

L'éprouvette *PEEK_C_0.2* démontre de très bonnes propriétés mécaniques : un module d'élasticité d'environ 3900 MPa, une contrainte à la rupture de plus de 95 MPa et la présence d'un seuil d'écoulement aboutissant à une déformation à la rupture de 6,5 %. L'éprouvette *PEEK_C_0.04*, quant à elle, a une porosité cinq fois plus faible, présente un module d'Young de 4000 MPa mais se rompt à 69 MPa sans atteindre de seuil d'écoulement. À quel(s) changement(s) microstructural(aux) est-il possible d'attribuer ce changement de propriétés mécaniques ?

L'observation des faciès de rupture va nous permettre de déterminer l'origine de la rupture de chacune de ces deux éprouvettes, Figure 67 :

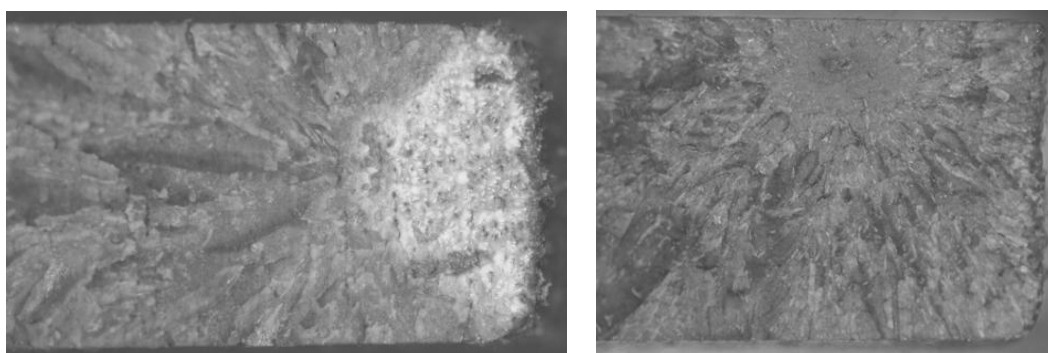


Figure 67 : Photographie en microscopie optique (réflexion) de l'échantillon de *PEEK_C_0.2* à gauche et de *PEEK_C_0.04* (à droite), l'épaisseur des éprouvettes est de 4 mm et le sens de fabrication est orthogonal aux surfaces observées

Il est possible d'observer la zone de déformation ductile (amorçage) et la zone de propagation rapide de la fissure pour l'éprouvette de *PEEK_C_0.2*. A contrario, l'éprouvette *PEEK_C_0.04* ne présente pas de zone de déformation ductile comme zone d'amorçage. L'origine de la rupture semble être un défaut plan. Afin de confirmer ces observations, des investigations plus fines en microscopie électronique ont été réalisées, Figure 68 et 69 :

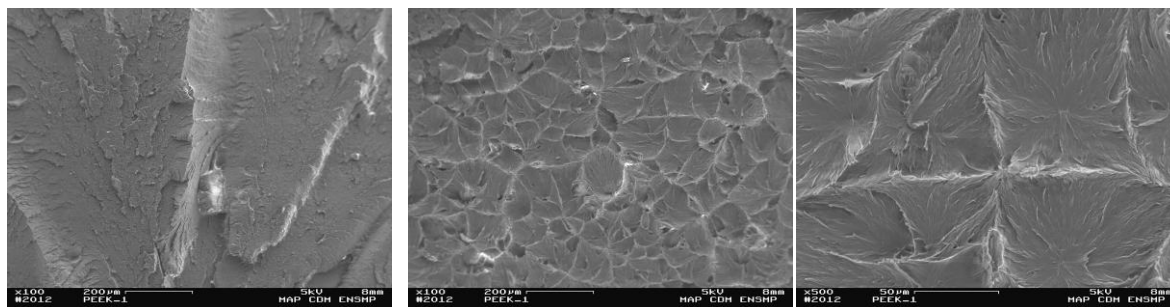


Figure 68 : Clichés en microscopie électronique de l'éprouvette *PEEK_C_0.2*

À partir du faciès de rupture de l'éprouvette *PEEK_C_0.2*, la zone de déformation ductile est confirmée ainsi que la zone de propagation de la fissure. Pour ce qui est de l'éprouvette *PEEK_C_0.04* l'origine de la rupture est clairement identifiable, Figure 69 :

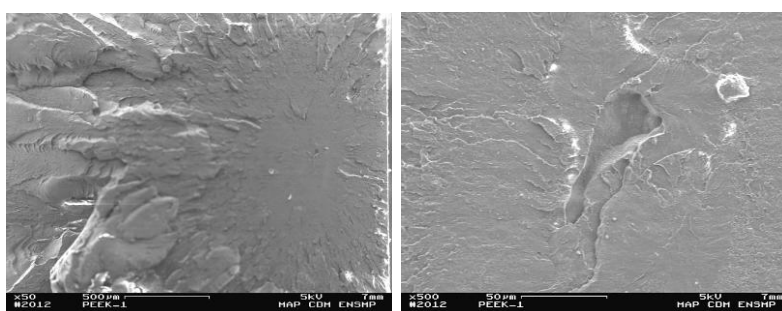


Figure 69 : Clichés en microscopie électronique de l'éprouvette *PEEK_C_0.04*

Il s'agit d'un pore élargi d'une longueur d'environ 50 μm au contour arrondi (probablement dû à la non-évacuation de gaz occlus). Ainsi, la rupture de l'éprouvette *PEEK_C_0.04* n'a pas été causée par l'augmentation de la rugosité. De plus, des pores similaires sont observables et en plus grande quantité dans l'éprouvette de *PEEK_C_0.2* sans pour autant avoir été à l'origine de la rupture. Nous pouvons donc affirmer que l'augmentation de la cristallinité du *PEEK* est à l'origine du comportement fragile de l'éprouvette *PEEK_C_0.04*.

Le plus surprenant est qu'une faible augmentation de cristallinité, tout au plus 8 %, conduit à un passage du comportement ductile vers un comportement fragile.

En conclusion, nous pouvons dire qu'un changement de comportement ductile/fragile à température ambiante et pour une vitesse de déformation de 8.10^{-4} s^{-1} est observable lorsque l'enthalpie de fusion du *PEEK_C* dépasse approximativement les 40 J/g. Toutefois, ce raisonnement ne tient que si le matériau est pratiquement dense.

Amélioration de la tenue mécanique dans la direction Z

Les partenaires ont ensuite tenté d'améliorer les propriétés mécaniques des éprouvettes fabriquées dans le sens Z, Figure 70 :

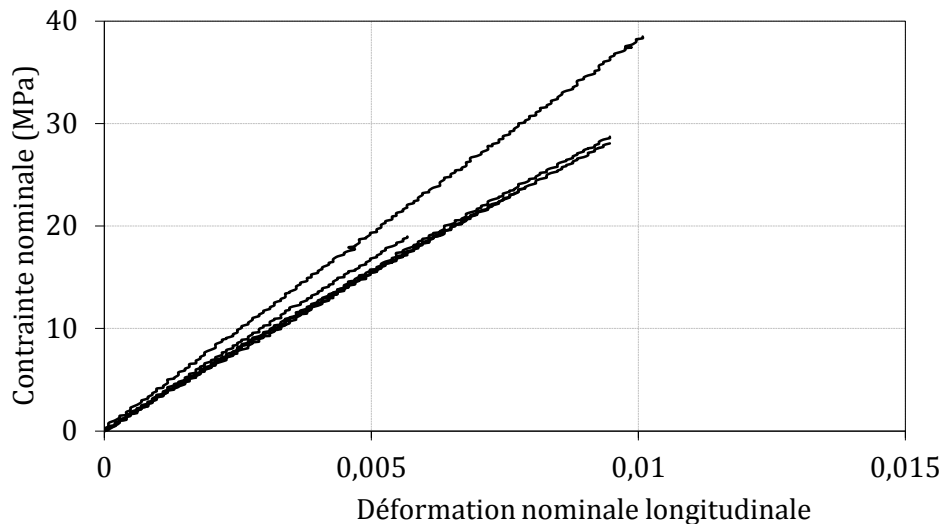


Figure 70 : Propriétés mécaniques en traction des éprouvettes en *PEEK_C* consolidées dans la direction Z par SLS (vitesse de déformation= 8.10^{-4} s^{-1})

Des dizaines de paramétries ont ainsi été expérimentées sans toutefois pouvoir dépasser la contrainte de 40 MPa ou observer un début de plasticité. Néanmoins, cette limite à 40 MPa, pour une même direction de fabrication, est proche de la contrainte à la rupture des matériaux produits commercialement (EOS *PEEK HP3®*). Les faciès de rupture confirment que son origine est systématiquement le soudage inter-couches.

3.3.2 Mise en forme des *PEKK*

Les utilisateurs de machines ont été en mesure de consolider les deux poudres de *PEKK*. Pour rappel, ces deux poudres peuvent être étalées jusqu'au début de leur plage de fusion.

3.3.2.1 Cas du *PEKK_A*

L'analyse par *DSC* de la poudre de *PEKK_A* démontre la présence des formes cristallines 1 et 2 caractéristiques des *PEKK*. De plus, la plage de fusion de cette poudre s'étale sur près de 55 °C. Or, comme indiqué dans le Chapitre 1, la mise en forme par SLS de poudres thermoplastiques semi-cristallines ne présentant pas un unique pic de fusion étroit est difficile voire impossible à piloter. Ces deux caractéristiques constituent donc les deux difficultés majeures pour la mise en œuvre de ce matériau. Néanmoins les utilisateurs de machines ont réussi à consolider cette poudre.

Les premières éprouvettes réalisées dans le plan XZ possèdent des contraintes à la rupture variant de 23,8 à 49,8 MPa pour des modules d'élasticité de 1773 à 3346 MPa. Pour toutes les éprouvettes testées, le comportement est linéaire jusqu'à leur rupture, Figure 71 :

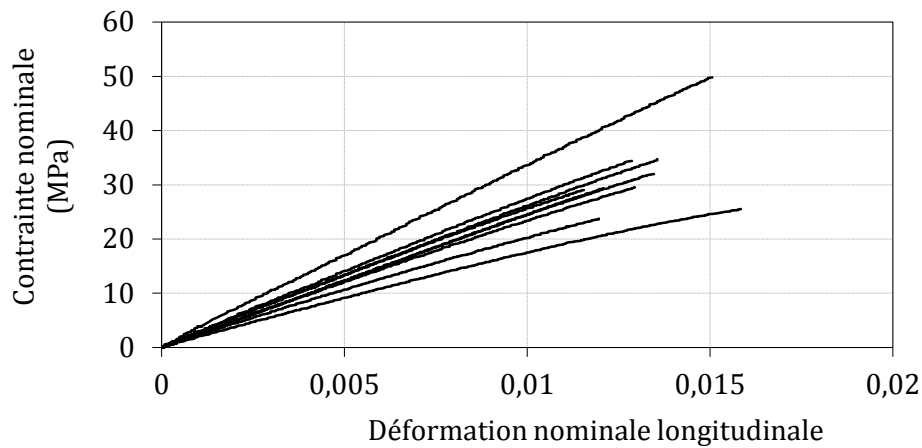


Figure 71 : Courbes de traction des éprouvettes en PEKK_A consolidées dans le plan XZ par SLS (vitesse de déformation= 8.10^{-4} s^{-1})

Il est difficile de connaître les valeurs maximales des contraintes à la rupture sans réaliser d'injection ou de moulage d'éprouvettes à partir de la poudre utilisée dans l'étude. La bibliographie indique néanmoins des propriétés mécaniques en terme de contrainte à la rupture quasi-similaires au PEEK : un module d'Young de 4200, et une rupture aux environs 100 MPa pour une elongation d'environ 60 %. L'éprouvette la plus résistante de PEKK_A consolidé par SLS dans le plan XZ présente un module d'Young de 3300 MPa et une contrainte à rupture de 50 MPa. Il est donc théoriquement encore possible d'augmenter cette résistance.

Les utilisateurs de machines ont par la suite entrepris de consolider la poudre dans la direction Z de fabrication, Figure 72 :

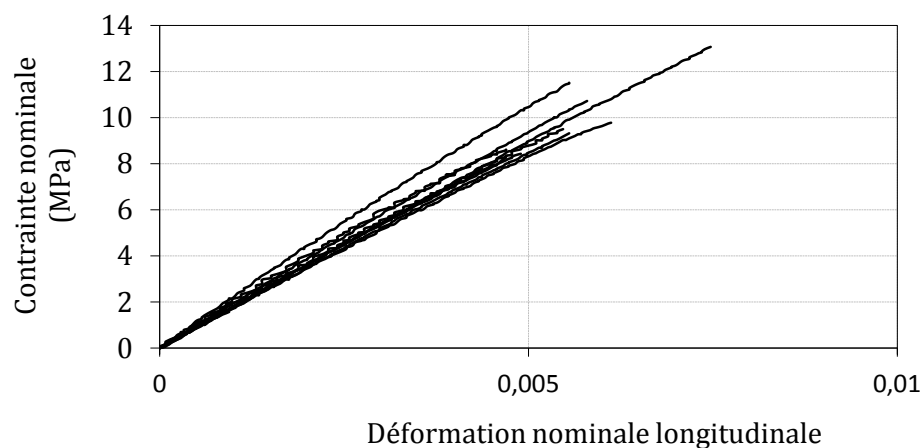


Figure 72 : Courbes de traction des éprouvettes en PEKK_A consolidées dans la direction Z par SLS (vitesse de déformation= 8.10^{-4} s^{-1})

Les modules élastiques et les contraintes à la rupture sont bien plus faibles dans le sens Z que dans le plan XZ. Les modules d'élasticité varient de 1669 à 2071 MPa et les contraintes à rupture de 8,3 à 13,1 MPa. La rupture se localise entre deux couches de poudre consolidées.

L'origine de cette faible soudure inter-couches n'a pas été investiguée plus avant, afin de s'étendre d'avantage sur le PEKK_B dont le comportement mécanique se révèle meilleur.

3.3.2.2 Cas du PEKK_B

La poudre de PEKK_B présente un bon comportement lors de son étalement et lors de la fusion (malgré une plage de fusion de 82 °C), ce qui a permis d'obtenir des matériaux consolidés ayant de bonnes propriétés mécaniques dans le plan XZ sans déformation des éprouvettes due aux contraintes résiduelles, Figure 73 :

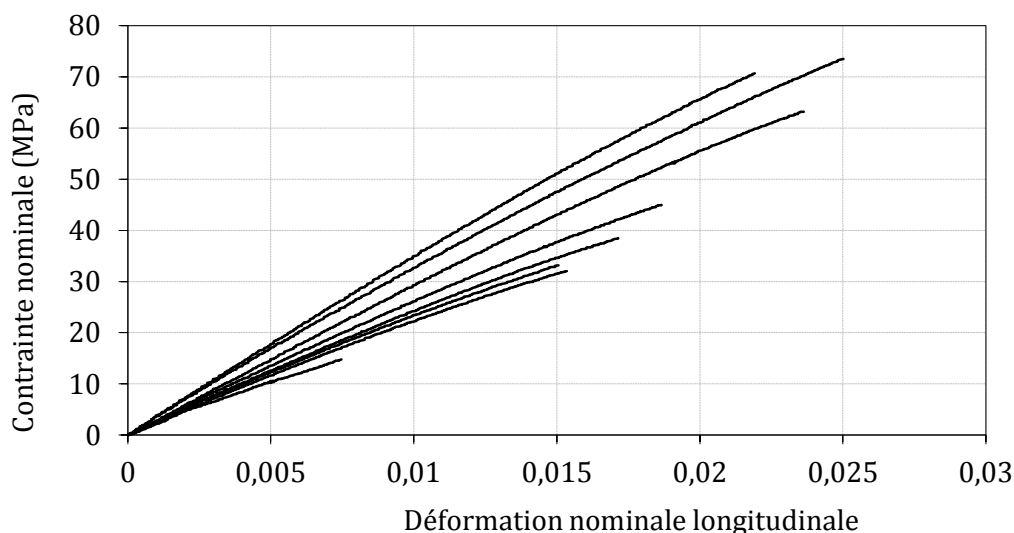


Figure 73 : Courbes de traction des éprouvettes en PEKK_B consolidées dans le plan XZ par SLS (vitesse de déformation=8.10⁻⁴ s⁻¹)

Le comportement mécanique, tout comme dans le cas du PEKK_A, est linéaire jusqu'à la rupture. Les modules d'élasticité mesurés s'étalent de 1942 à 4072 MPa pour des contraintes à la rupture de 14 à 87,2 MPa. La rupture aboutit dans la majorité des cas à la formation de 4 ou 5 morceaux d'éprouvettes, ce qui laisse supposer que le matériau est fragile. La fragilité peut être due à une fraction cristalline importante du matériau consolidé et/ou à une faible résistance à la propagation de fissures. Or les analyses DSC ont montré que la poudre de PEKK_B ne cristallise pas à partir de l'état fondu pour des vitesses de refroidissement de 10°C/min. Qu'en est-il de la cristallinité des pièces consolidées ? Deux analyses thermiques différentielles sont réalisées à partir d'une éprouvette de traction fabriquée dans la direction Z. Pour cela, un échantillon est prélevé dans sa partie haute et dans sa partie basse afin de vérifier l'homogénéité thermique du matériau lors de sa mise en œuvre à partir de poudre.

Malgré une cristallisation inexistante à -10°C/min le matériau a le temps de cristalliser lors de la mise en œuvre par SLS. Ce qui nous amène à nous poser la question de la pertinence des mesures par DSC à des vitesses de 10 °C/min pour expliquer les transformations à des vitesses plus élevées (chauffe par un laser) et plus lente (refroidissement dans la machine SLS).

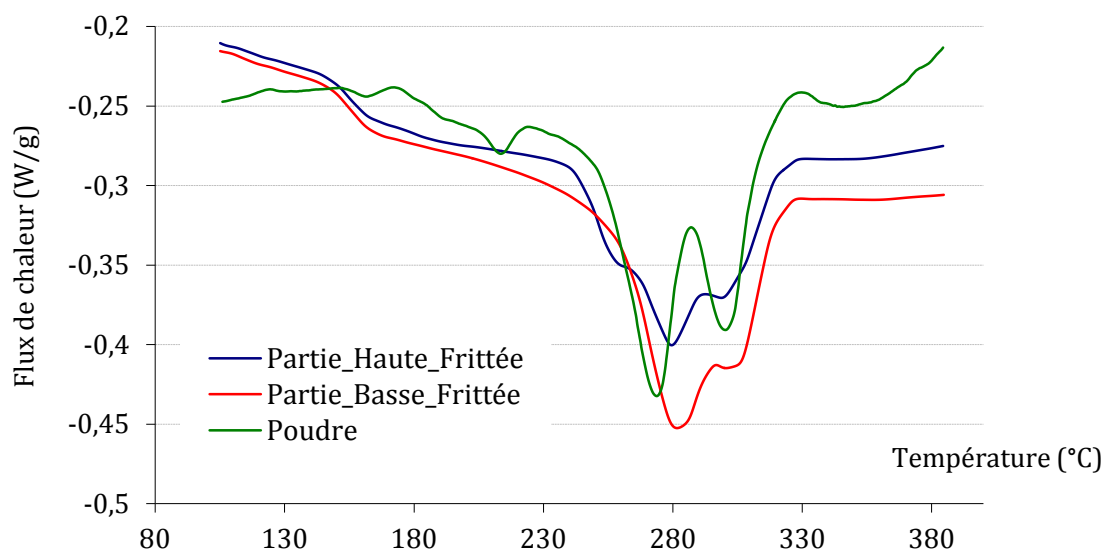


Figure 74 : DSC de la poudre de PEKK_B et de la partie haute et basse d'une éprouvette fabriquée par SLS dans la direction Z

Cette cristallinité est similaire à celle observée sur la poudre en termes d'enthalpie et de températures de fusion, Tableau 12 :

Échantillon	Tim (°C)	Tpic1 (°C)	Tpic2 (°C)	Tfm (°C)	ΔH_f (J/g)
Poudre	235-240	277	305	330	37
Partie_Haute_Frittée	233-239	282	301	333	33
Partie_Basse_Frittée	238-249	275	305	330	36

Tableau 12 : Résultats DSC de la poudre de PEKK_B et de la partie haute et basse d'une éprouvette consolidée par SLS dans la direction Z

De plus, il est possible de constater une différence de cristallinité d'environ 10 % entre le haut et le bas de l'éprouvette. Cette différence est faible mais nous avons déjà pu observer avec le PEEK_C qu'elle était suffisante pour passer d'un comportement ductile à un comportement fragile.

Une contrainte à la rupture de 70 MPa est considérée comme satisfaisante pour pouvoir passer à l'optimisation de la fabrication dans le sens Z, Figure 75 :

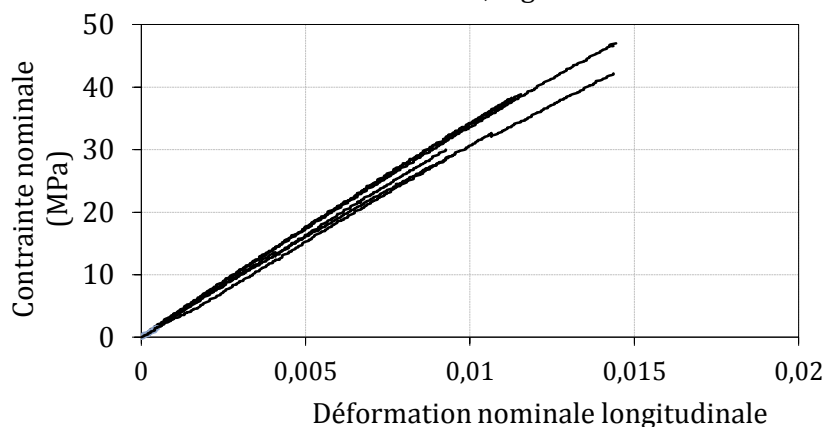


Figure 75 : Courbes de traction des éprouvettes en PEKK_B consolidées dans la direction z par SLS (vitesse de déformation= 8.10^{-4} s^{-1})

Aucun problème n'apparaît lors de la dépose ou de la consolidation, malgré la plage de fusion étendue et la présence de plusieurs pics de fusion écartés d'environ 20 à 30 °C. Les modules d'élasticité s'étendent de 2500 à 3500 MPa pour des contraintes à la rupture allant jusqu'à 47 MPa.

Deux éprouvettes fabriquées dans le sens Z ont affichées des modules d'Young très élevés, 4880 et 4560 MPa, pour des contraintes et des elongations à rupture faibles, 7,4 et 8,2 MPa, ainsi que 0,1 et 0,2 %.

Encore une fois, l'origine des ruptures est systématiquement la décohésion entre deux couches de poudre consolidées. Néanmoins, le comportement fragile laisse supposer que la rupture peut apparaître de façon dispersée pour un même jeu de paramètres. Il sera donc important de vérifier la reproductibilité des propriétés mécaniques pour un même jeu de paramètres.

3.3.3 Conclusion de la consolidation des poudres en PEEK et PEKK

Même si les déformations post-fabrication n'ont pas été quantifiées, les flèches observées pour les éprouvettes fabriquées dans le plan XY sont restées faibles, y compris pour celles fabriquées à partir de poudres ne pouvant pas être étalées au-dessus de leur plage de transition vitreuse.

La présence d'une large plage de fusion et celle de deux pics de fusion n'ont pas non plus été un verrou technologique. Ainsi toutes les poudres en PEEK et PEKK ont pu être consolidées par SLS de façon satisfaisante dans les plans XY ou XZ et pour certaines poudres dans la direction Z au moyen de différentes machines, Tableau 13 et 14 :

Procédé	Injection	SLS			
Matériau	PEEK	PEEK_A	PEEK_B	PEEK_C	
Direction de fabrication	-	XZ	XZ	XY	Z
T _g en °C	145-150	145	150	152	
T _f en °C	340	346	340	338	
E en MPa	3500	875 à 4000	1543 à 1819	2601 à 4138	3013 à 4145
Contrainte au seuil de plasticité (MPa)	100-120	20 ou 40	aucun	96	aucun
Contrainte à la rupture, R _m (MPa)	80	17 à 90	27,1 à 31,6	49,6 à 96	19 à 45,2
Élongation à la rupture, %	44-55	2 à plus de 20	2,0	1,7 à 6,5	0,57 à 1,1
Porosité (%)	0		Jusqu'à 39	0,036 à 60	-

Tableau 13 : Récapitulatif des propriétés obtenues par la consolidation des poudres en PEEK

De même que pour les poudres en PEEK, les résultats de la consolidation des poudres en PEKK sont résumés dans le Tableau 14 :

Procédé	Injection	SLS	SLS	SLS	
Matériau	PEKK	PEKK_A		PEKK_B	
Direction de fabrication	-	XZ	Z	XZ	Z
T _g en °C	159	150		163	
T _f en °C	340	353 et 366		277 et 304	
E en MPa	3500	1773 à 3346	1669 à 4880	1942 à 4072	2468 à 4878
Contrainte au seuil de plasticité (MPa)	100-120	aucun	aucun	79	Aucun
Contrainte à la rupture, R _m (MPa)	80	23,8 à 49,8	7,4 à 13,1	14 à 87,2	7,4 à 42,2
Élongation à la rupture, %	44-55	1,2 à 1,6	0,1 à 0,75	0,7 à 2,2	0,1 à 1,4

Tableau 14 : Récapitulatif des propriétés obtenues par la consolidation des poudres en PEKK

Module d'Young et cristallinité

Les matériaux thermoplastiques semi-cristallins obtenus par SLS présentent une forte cristallinité, y compris pour la poudre de PEKK_B ne cristallisant pas à des vitesses de refroidissement aussi faibles que 10 °C/min. Cela atteste donc d'un refroidissement lent pour ce type de procédé. Cette cristallinité conduit à des matériaux ayant des modules d'Young très élevés, jusqu'à 4145 MPa pour les PEEK et 4878 MPa pour les PEKK. Néanmoins ces cristallinités élevées peuvent conduire les matériaux à être plus sensible à la porosité ou à la rugosité : il est donc important de la contrôler.

Porosité

La porosité n'a pas été un problème en soi puisque des matériaux affichant une fraction volumique de pore de 40 % ont pu être écoulés plastiquement à l'ambiante et à une vitesse de déformation de 8.10^{-4} s^{-1} (PEEK_A). Néanmoins, la porosité peut être un indicateur du temps pendant lequel le composé est resté à l'état de surfusion lors de la mise en œuvre et donc du temps où les chaînes macromoléculaires ont été assez mobiles pour pouvoir s'enchevêtrer. C'est pourquoi indirectement la porosité indique la qualité de la consolidation.

Il a aussi été montré qu'il est difficile voir impossible de pouvoir déterminer le comportement mécanique d'un matériau en se basant uniquement sur sa fraction de phase cristalline et sur sa porosité.

Contrainte à la rupture suivant l'axe Z, limite technologique ?

Une contrainte à la rupture aux alentours de 45 MPa est observée dans la direction Z (PEEK HP3© : 44,3, PEEK_C : 45,2, PEKK_B : 42,2). Il est possible que cette contrainte de 45 MPa soit une limitation technologique des machines telles qu'elles sont actuellement utilisées. Cette limite peut être plus particulièrement liée au temps entre la fusion, l'étalement d'une nouvelle couche, les épaisseurs de poudre déposées ou encore au gradient thermique à l'intérieur d'une couche lors de la consolidation. Les ruptures dans la direction Z sont systématiquement dues à une décohésion entre deux couches de poudre.

Si effectivement la tenue mécanique inter-couches est liée à la mobilité des chaînes macromoléculaires à cette interface durant la consolidation, alors il est possible d'augmenter cette résistance mécanique par des traitements thermiques appropriés. Ces traitements thermiques ont pour but de redonner de la mobilité aux chaînes macromoléculaires leur

permettant d'augmenter leur enchevêtrement et de permettre la disparition des interfaces entre les couches.

3.4 Augmentation de la tenue mécanique des matériaux consolidés par SLS

Nous venons de constater que le principal défaut des matériaux fabriqués par SLS était la faible adhérence des couches les unes aux autres, conduisant à une bien plus faible résistance mécanique dans la direction Z par rapport à celle dans le sens des couches consolidées. L'objectif de ce paragraphe est en premier lieu d'exposer les mécanismes d'auto-adhésion des polymères semi-cristallins et de les mettre en lien avec le procédé de fabrication additive étudié. Dans un second temps, des essais de traitements thermiques sont effectués et analysés dans le but de confirmer que la cause de la décohésion des couches est effectivement la faible consolidation de l'interface entre deux couches.

3.4.1 Mécanismes d'auto-adhésion des thermoplastiques semi-cristallins

Les phénomènes physiques pilotant l'adhésion des polymères thermoplastiques semi-cristallins, à l'état solide ou à l'état fondu, sont tous liés à la mobilité moléculaire. La première théorie de la mobilité des macromolécules à l'état fondu a été exposée par Pierre-Gilles De Gennes en 1971 [14] [15]. Ce tout premier concept repose sur l'anisotropie du mouvement des chaînes macromoléculaires qui préférentiellement se déplacent à l'intérieur d'un tube dont les limites sont définies par l'encombrement topologique de la chaîne dans son milieu, Figure 76 :

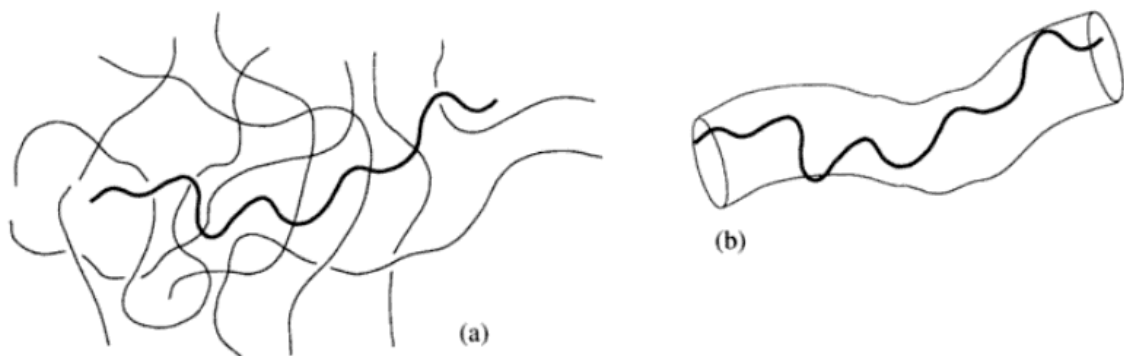


Figure 76 : (a) Représentation schématisée d'une chaîne (en gras) entourée d'autres chaînes ; (b) en première approximation la chaîne est confinée dans un "tube" formé par les chaînes voisines [16]

La capacité de la chaîne à se mouvoir est déterminée par le coefficient de diffusion curvilinéaire D_{tube} en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$:

$$D_{\text{tube}} = k T / (6 \pi \eta_1 N a)$$

Avec: k = constante de Boltzmann = $1,380638.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

T = température en K

η_1 = viscosité du polymère en N.s.m^{-2}

N = nombre de monomère de la chaîne macromoléculaire

a = longueur d'un monomère en m

Ce concept a été démontré pour des polymères amorphes à l'état fondu et largement enrichi, notamment par la définition du temps de reptation. Le temps de reptation est le temps à partir duquel le milieu de la chaîne macromoléculaire sort du tube initial. Ce temps est parfois considéré comme représentatif du temps nécessaire à la disparition de l'interface lors du soudage de deux polymères. Pour ce qui est des polymères solides et semi-cristallins, quelques études sont disponibles et notamment celle de J.-F. Lamèthe [17] sur le *PEEK* et le PA12 renforcés de fibres de carbone, de même que la thèse de Gauthier Jarrousse [18] sur l'adhésion des polymères semi-cristallins entre leur température de transition vitreuse et leur température de fusion.

Les travaux de Boiko *et al.* [8] ont montré l'évolution de la résistance mécanique d'une interface PET-PET après une montée en température à des températures situées aux environs de la plage de transition vitreuse. Ils ont observé, comme l'ont montré d'autres travaux, que l'augmentation de la contrainte à la rupture en cisaillement est proportionnelle au temps de contact des interfaces à la puissance un quart (Figure 77) sur toute la plage de température de la transition vitreuse à la fusion. Cette relation de proportionnalité est bien réelle bien que la mobilité des chaînes polymères évolue fortement au passage de la plage de transition vitreuse. Le deuxième point important est que la résistance en cisaillement est plus importante dans le cas d'une interface PET amorphe d'un côté comme par rapport au cas d'une interface cristalline-cristalline, Figure 77 :

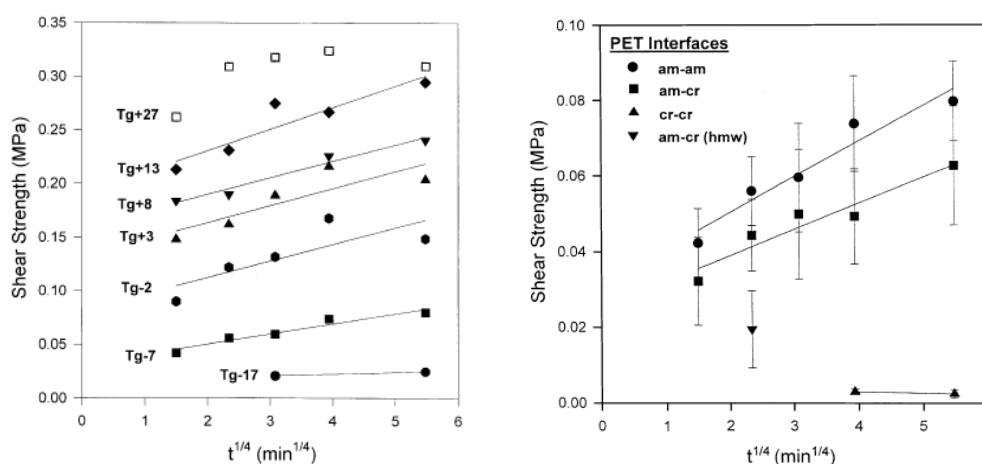


Figure 77 : Propriétés mécaniques des interfaces PET-PET en fonction du temps de maintien en température en deçà et au delà de la Tg (am = amorphe, cr =cristallin), d'après Boiko *et al.* [19]

En effet, il a aussi été montré que les phases cristallines bloquent la mobilité des chaînes macromoléculaires et diminue de façon importante le phénomène de reptation.

J.-F. Lamèthe [17] a lui aussi démontré que les phénomènes de cristallisation et de reptation, qui participent tous deux à la consolidation des interfaces, rentrent en compétition. D'un côté les phases cristallines se réarrangent venant renforcer l'interface et de l'autre elles bloquent les mouvements des macromolécules de la phase amorphe. En conclusion, les mécanismes de renforcement des interfaces de polymères semi-cristallins, dans le cas de l'auto-adhésion, relative à un même matériau de part et d'autre de l'interface, sont dus à deux phénomènes :

- la reptation des chaînes macromoléculaires aux interfaces,
- les différents réarrangements cristallins des chaînes macromoléculaires aux interfaces.

Ces phénomènes sont aussi très dépendants de la température, notamment dans le cas de polymères thermoplastiques semi-cristallins où les phénomènes de fusion/cristallisation apparaissent de façon discontinue.

3.4.2 Déroutement et résultats des traitements thermiques

Le but des traitements thermiques est de consolider la matière. Pour cela, il est nécessaire que les chaînes macromoléculaires soient mobiles afin qu'elles cristallisent et/ou s'interpénètrent aux interfaces. Cette mobilité lors du traitement thermique va permettre de réparer les interfaces entre les couches, mais va aussi conduire à un ramollissement de la pièce. Dans une première approche, nous souhaitons que la pièce ne se déforme pas lors du traitement thermique. Il est donc nécessaire de limiter les efforts surfaciques comme volumiques appliqués à la pièce à traiter thermiquement. Un rapide bilan des efforts appliquées aux pièces indique qu'elles sont soumises :

- à leur propre poids,
- aux contraintes internes (induites par la fusion et la cristallisation des chaînes ou déjà présentes dans la pièce après la fabrication),
- à la tension de surface, γ_{sv} .

Pour limiter l'effet de son propre poids l'idée est de placer la pièce dans un milieu qui compensera l'effet du poids tout autour de la pièce. La densité apparente du milieu devra donc être proche de la densité de la pièce à traiter (aux environs de 1,3 pour le *PEEK*). Le milieu devra résister à des températures jusqu'à 400 °C et ne pas interagir avec la pièce. C'est pourquoi un sable de faible granulométrie (100 μm) a été retenu. La silice est en effet chimiquement inerte à ces températures et sa densité apparente est aux alentours de 1,5, donc très proche de 1,3 du *PAEK* à consolider (*PEEK* ou *PEKK*).

Les déformations induites par le traitement thermique sont de deux types. La première origine est la relaxation des contraintes internes engendrées lors de la fabrication qui vont se détendre lors du traitement thermique (car le module d'Young va diminuer). Afin de limiter ces contraintes internes, il est possible d'influer directement sur les paramètres du procédé et notamment sur la vitesse de descente en température des pièces à la fin de leur consolidation. Il est aussi possible d'effectuer un traitement thermique de détentionnement des pièces après leur fabrication en les plaçant à des températures intermédiaires entre la plage de transition vitreuse et la plage de fusion. Il n'a pas été entrepris de quantifier ou de limiter les déformations dues à la libération des contraintes internes car nous n'avions pas la main sur le choix des paramètres du procédé *SLS*.

La deuxième origine des déformations provient des réarrangements des macromolécules et notamment à la cristallisation de la phase amorphe. Par exemple, une cristallisation de la phase amorphe du *PEEK* passe d'une densité de 1,26 à une densité comprise entre 1,36 et 1,41. Il s'ensuit alors une contraction qui génère des contraintes et des déformations. Le moyen de lutter contre ces déformations est de faire subir aux pièces une très lente descente en température lors de la fabrication, qui engendre une forte fraction volumique de phase cristalline. C'est ce qui se passe dans le cas du procédé *SLS*.

En raison du facteur temps, seul le traitement thermique sur l'EOS PEEK HP3® est envisageable. Afin d'observer au mieux l'augmentation de la résistance à l'interface entre deux couches de poudre consolidées, les éprouvettes consolidées dans la direction Z ont été sélectionnées. Différents traitements thermiques ont été réalisés afin de séparer les phénomènes. Tout d'abord, deux températures ont été choisies entre la plage de transition vitreuse et le début de la plage de fusion. La phase cristalline initialement présente dans la matière consolidée par SLS sera donc peu affectée et les pièces conserveront une bonne tenue mécanique. Néanmoins, cette phase cristalline entravera la mobilité de la phase amorphe comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique citée ci-avant. C'est pourquoi, deux autres températures ont été choisies dans la première partie de la plage de fusion, entre le début de la fusion (correspondant à la fusion des cristallites ayant une enthalpie de fusion la plus faible) et le pic de fusion Figure 78 :

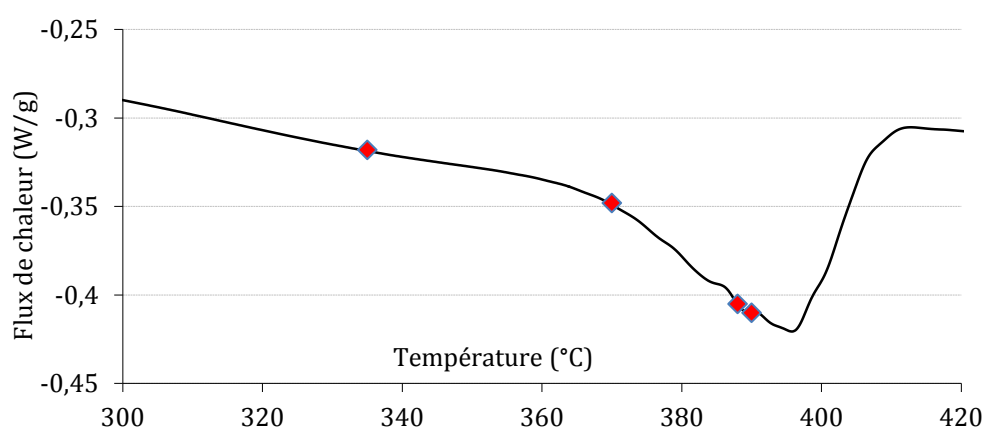


Figure 78 : Thermogramme DSC de l'EOS PEEK HP3® et représentation des températures des quatre traitements thermiques

Une majorité de la phase cristalline est conservée afin d'éviter l'effondrement des éprouvettes de traction dans le lit de sable. Pour garantir un bon contrôle de la température, le sable est tout d'abord chauffé sous air seul et un thermocouple est placé dans son centre. Dès que la température est stabilisée à la consigne désirée, l'éprouvette est placée dans le bac de sable. La précision obtenue est estimée inférieure à ± 5 °C. Dès que le temps de traitement est écoulé les éprouvettes sont sorties du sable et trempées dans l'huile à température ambiante de façon à s'affranchir d'une recristallisation. Le but est donc de figer la matière à la température du traitement thermique afin d'identifier plus facilement les phénomènes opérant lors du traitement thermique. Les temps ont été choisis de façon arbitraire et fixés à 35 min ou 180 min, Tableau 15 :

Référence	Température	Temps
PEEK_TT1	335 °C	180 min
PEEK_TT2	370 °C	35 min
PEEK_TT3	388 °C	35 min
PEEK_TT4	390 °C	180 min

Tableau 15 : Températures et temps des traitements thermiques sous air appliqués sur les éprouvettes en EOS PEEK HP3® fabriquées par SLS dans la direction Z

Les *PAEK* sont sensibles à la présence d'oxygène à haute température (proche de la fusion), c'est pourquoi il est préférable d'effectuer les traitements thermiques sous atmosphère inerte. Néanmoins, dans un premier temps, les essais ont été réalisés sous air. Une fois que les traitements thermiques ont été effectués, aucune des éprouvettes ne s'est déformée permettant de les tester mécaniquement, Figure 79 :

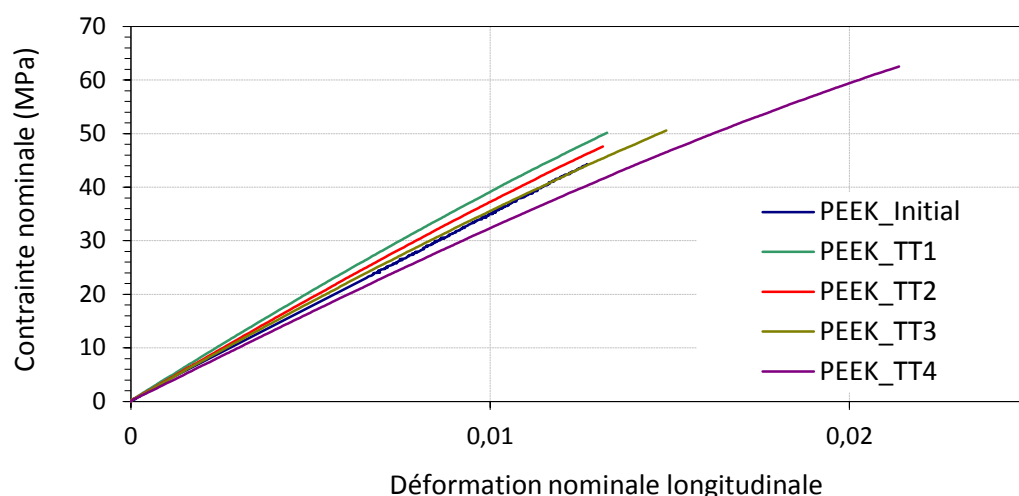


Figure 79 : Courbes de traction des éprouvettes en EOS *PEEK* HP3® fabriquées par *SLS* dans la direction Z et traitées thermiquement sous air

Les propriétés mécaniques ont été synthétisées dans un tableau pour mieux rendre compte du gain de performance avant et après traitement thermique, Tableau 16 :

Référence	Température (°C)	Temps (min)	Module d'élasticité (E, Mpa) et gain (%)	Contrainte à la rupture (R, Mpa) et gain (%)	Déformation à la rupture (%) et gain (%)
<i>PEEK</i> (sens z)	-	-	3478	44,3	1,3
<i>PEEK</i> _TT1	335	180	4148 (+19)	50,2 (+13)	1,3 (0)
<i>PEEK</i> _TT2	370	35	3628 (+4)	47,6 (+7)	1,3 (0)
<i>PEEK</i> _TT3	388	35	3387 (-2)	50,6 (+14)	1,5 (+15)
<i>PEEK</i> _TT4	390	180	3281 (-6)	62,5 (+41)	2,1(+62)

Tableau 16 : Propriétés mécaniques en traction de l'*EOS PEEK* HP3 fabriqué dans le sens Z puis traité thermiquement sous air (rappel des caractéristiques mécaniques du matériau non traité thermiquement)

Un dépouillement pour chaque traitement thermique est aussi effectué :

Éprouvette EOS *PEEK* HP3 + TT1

Une augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture est clairement observable. L'analyse thermique différentielle (*DSC*) permet de comprendre cette augmentation. En effet, un second pic de fusion qui n'apparaissait pas avant traitement thermique est présent entre 330 °C et 350 °C, Figure 80 :

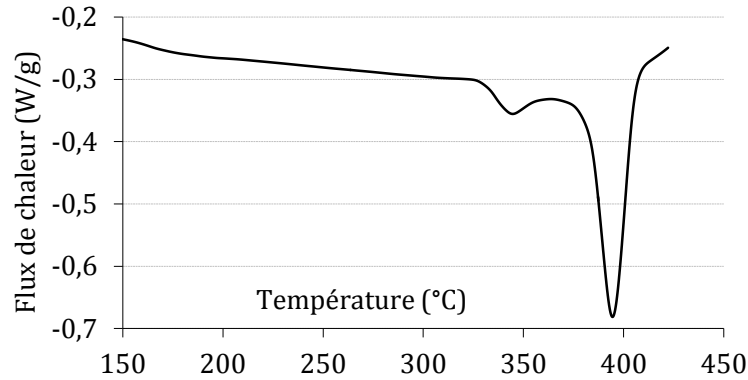


Figure 80 : Thermogramme DSC de l'EOS PEEK HP3 après le premier traitement thermique (TT1 = 335 °C et 180 min)

Le PEEK ne présentant qu'une seule forme cristalline, il est donc anormal de retrouver deux pics aussi distincts. Cette analyse confirme que l'EOS PEEK HP3® n'est pas un PEEK. Le maintien pendant 180 min à 335 °C a permis le réarrangement d'une partie de la phase amorphe en forme cristalline, ce qui explique l'augmentation de près de 20 % du module d'Young. La contrainte à la rupture n'a pas augmenté de façon significative (+ 13%), ne s'accompagnant d'aucun gain en déformation, ce qui laisse penser que la mobilité de la phase amorphe n'était pas suffisante pour renforcer l'interface. Aussi, les édifices cristallins ont très certainement empêché la reptation des macromolécules aux interfaces. L'analyse du faciès de rupture laisse apparaître que la zone d'amorçage est formée d'un ensemble de particules non fondues, Figure 81 :

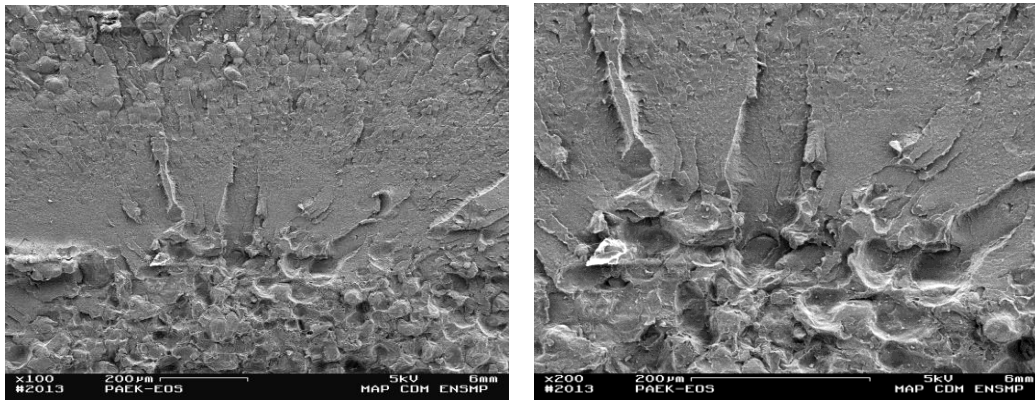


Figure 81 : Clichés MEB des faciès de rupture de l'éprouvette d'EOS PEEK HP3 après le premier traitement thermique (TT1)

Eprouvette EOS PEEK HP3 + TT2

Pour ce qui est du traitement thermique de la deuxième éprouvette, le choix s'est porté sur une augmentation de la température mais une diminution du temps. Nous pouvons voir que tout comme lors du premier traitement thermique le module d'Young augmente, mais cette fois-ci de façon bien moindre. Le réarrangement des macromolécules amorphes en structures cristallines est donc moins important, l'augmentation de la température du traitement n'a pas compensé la diminution de sa durée. Ainsi, entre le premier et le deuxième traitement thermique, l'augmentation du module d'Young est passée de 19 à 4 %. De même pour l'augmentation de la contrainte à rupture qui est passée de 13 à 7 %.

Eprouvette EOS PEEK HP3 + TT2 et TT3

Interprétons maintenant les résultats concernant les éprouvettes ayant subi un traitement thermique au-dessus de la température initiale de fusion de la phase cristalline. Il est possible d'observer qu'effectivement la rigidité du matériau a diminué (- 2%), ce qui est dû à une diminution de la phase cristalline lors de la fusion des plus petits cristallites, et ce, après une durée de 35 min. La résistance mécanique à la rupture a, elle, augmenté de 14 %, ce qui atteste de la mobilité des macromolécules qui par reptation sont venues consolider l'interface. En augmentant la durée à 3 h, ces deux phénomènes se sont accentués, la rigidité du matériau a diminué de 6 %, la contrainte à la rupture a augmenté de 41 % et l'allongement à rupture a augmenté de 62 %. Cette baisse de rigidité peut être inversée si après un premier palier à 390 °C le matériau subit un deuxième palier à 335 °C pendant 3 h par exemple. De plus, il est possible que ce deuxième palier augmente encore la résistance mécanique et dissipe les contraintes internes du matériau.

Il serait donc possible d'augmenter à la fois la contrainte à la rupture et la rigidité du matériau : en agissant dans un premier temps sur une augmentation de la mobilité de la phase amorphe et sur une diminution du blocage effectué par les phases cristallines ordonnées. Dans un deuxième temps en augmentant la cristallinité du matériau.

En ce qui concerne les deux derniers traitements thermiques, si l'on considère que les matériaux ont été portés à la même température et que ces deux résultats sont représentatifs, il est alors possible d'estimer l'effet du facteur temps. Contrairement aux autres études, cette fois-ci la contrainte n'est pas déterminée en cisaillement mais en tension, et la résistance mécanique est liée linéairement au temps non pas à la puissance 1/4 mais plutôt 2/3, Cf. Figure 82 ci-dessous :

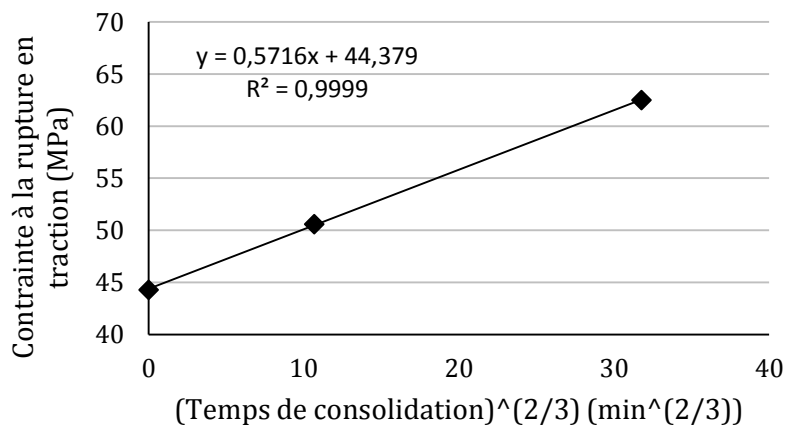


Figure 82 : Évolution de la contrainte en traction en fonction du temps à la puissance 2/3

3.4.3 Bilan de la post-consolidation

Il a été possible d'identifier dans la bibliographie les phénomènes de consolidation d'interfaces de thermoplastiques semi-cristallins. Dans un second temps les traitements thermiques qui ont été effectués ont permis de montrer qu'il était possible d'augmenter la contrainte à rupture des pièces en EOS PEEK HP3 fabriquées par SLS. Ces résultats confirment

que l'une des causes de la plus faible tenue mécanique des éprouvettes fabriquées dans la direction de fabrication est le gradient thermique à l'intérieur de la couche de poudre lors du passage du faisceau laser. Ainsi la matière située de part et d'autre de l'interface inférieure du lit de poudre est portée à une température inférieure plus faible et/ou à un temps moins important que le reste de la matière. Il est maintenant possible d'aller plus loin dans les essais d'augmentation de la contrainte à la rupture :

- contrôler la montée et la descente en température,
- faire les traitements thermiques sous atmosphère protectrice,
- effectuer deux paliers en température afin d'augmenter à la fois la rigidité, la contrainte et la déformation à rupture,
- mesurer la déformation de pièces ayant des géométries plus complexes après traitement thermique,
- *etc.*

3.5 Conclusion sur la mise en forme des thermoplastiques par SLS

Il a été possible dans ce chapitre de confronter les résultats de la littérature à différents matériaux consolidés par SLS : PA12, EOS PEEK HP3®, trois PEEK et deux PEKK. Ces analyses ont montrés certains liens entre les microstructures observables et les propriétés mécaniques. Mais surtout ces analyses démontrent que l'une des difficultés majeures réside dans l'observabilité de certaines caractéristiques microstructurales comme le taux de matière fondue lors de la consolidation, la dégradation de la matière et surtout le degré d'interpénétration des chaînes macromoléculaires aux interfaces entre les particules et entre les couches de poudre. Il a néanmoins été possible, sans l'observer, de montrer par des traitements thermiques que ce degré d'interpénétration des chaînes est la caractéristique microstructurale responsable de l'anisotropie des matériaux consolidés par SLS.

La difficulté de l'observation de cette caractéristique à l'intérieur de la matière encourage les études comme celle de D. Defauchy qui propose une simulation en deux dimensions du procédé associé au calcul d'un paramètre « soudage » à l'intérieur du lit de poudre (lié aux temps de reptation des macromolécules). De même, cette constatation renforce l'intérêt d'étudier l'influence du temps et de la température sur la consolidation et la porosité à partir de lits de poudre (avec des techniques telles que celle présentée en [3.1.2.2](#)).

Une autre difficulté rencontrée dans cette étude a été de ne pas pouvoir s'appuyer sur la connaissance des paramètres du procédé et de ne pas avoir pu faire varier ces paramètres afin de modifier de façon contrôlée ces microstructures. Certains effets majeurs ont tout de même pu être établi entre les microstructures et les différentes tenues mécaniques :

Cristallinité

La fraction de phase cristalline est généralement élevée et peut être contrôlée lors de la mise en œuvre des poudres en machine. L'augmentation de cette cristallinité aboutit à l'obtention de matériaux plus rigides mais plus sensibles à l'effet d'entaille dans le cas d'un PEEK.

Porosité

La porosité témoigne directement de la qualité de la consolidation du matériau, notamment à travers le temps de maintien de la matière en surfusion et l'homogénéité thermique à l'intérieur d'une couche lors de sa consolidation. Il a aussi été montré l'importance de vérifier la topologie des pores pouvant être plus néfastes mécaniquement selon la direction de sollicitation ou selon leurs interactions.

Propriétés thermiques

Les résultats de la mise en forme des cinq poudres du projet démontrent aussi qu'il est possible de mettre en œuvre des poudres ne pouvant pas être étalée jusqu'à leur température de fusion, présentant des fenêtres de frittage étroites et plusieurs pics de fusion étalés sur une large plage (jusqu'à 82 °C – [2.5.5](#)).

Post-consolidation

Enfin, les traitements thermiques ont permis de démontrer qu'il était possible de renforcer les interfaces entre les couches de poudre consolidée après fabrication en n'observant aucune déformation des éprouvettes plates utilisées. Cette réussite permet d'envisager d'appliquer des traitements thermiques à des pièces complexes placées dans des lits de sable de faible granulométrie (voire d'autres poudres -métalliques, céramiques- ou des fluides -huiles-)

Perspectives

A la suite de cette étude de la consolidation des poudres nous sommes en mesure de proposer une approche différente.

Lorsqu'un choix de poudre est fait pour une application de frittage laser thermoplastique, il faut d'abord s'assurer des caractéristiques de la matière vis à vis de la porosité, de la rugosité, de sa sensibilité à l'entaille ou encore des temps/température de maintien nécessaire(s) à sa consolidation. Pour ce faire, la meilleure des techniques que nous avons envisagées est celle exposée en [3.1.2.2](#) : placement de la poudre dans un moule puis montée/maintien/refroidissement en température. Nous avons pu constater que ce montage permet de contrôler dans une certaine mesure la montée en température et les paliers de consolidation. Il est alors possible d'obtenir des matériaux 100 % denses ou contenant toujours une fraction volumique de pores arrondis. Il est alors possible de se rendre compte des capacités de la matière avant d'entreprendre de la mettre en œuvre avec les machines de *SLS*. Les problèmes de mises en couches ou encore d'interaction laser/matière peuvent ensuite se résoudre en changeant la longueur d'onde du laser, par adjonction d'enrobage et/ou par réglage des paramètres du procédé.

Il serait aussi très intéressant de pouvoir disposer d'un moyen d'observation des zones fondues lors du passage du faisceau laser.

Il n'a pas été possible de disposer de matière consolidée en *PEEK* ou *PEKK* présentant une qualité et une quantité suffisante pour étudier en détail son comportement mécanique. C'est pourquoi le chapitre suivant aborde la simulation du comportement mécanique du seul PA12 consolidé par laser.

3.6 Références bibliographiques de l'analyse de la matière consolidée

- [1] Hopkinson N., Majewski C.E., Zarringhalam H.. *Quantifying the degree of particle melt in Selective Laser Sintering*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, Volume 58, Issue 1, 2009, p. 197–200
- [2] Zarringhalam H., Hopkinson N., Kamperman N.F., de Vlieger J. J.. *Effects of Processing on Microstructure & Properties of SLS Nylon 12*. Materials Science and Engineering: A, Volume 435–436, 5 Novembre 2006, p. 172–180.
- [3] Majewski C. E., Zarringhalam H., Hopkinson N.. *Effects of Degree of Particle Melt and Crystallinity in SLS Nylon-12 Parts*. Proceedings from the 19th Solid Freeform Symposium, Mai 2008, p. 45–54
- [4] Dupin Stéphane, Lame Olivier; Barrès Claires, Charmeau Jean-Yves. *Microstructural origin of physical and mechanical properties of polyamide 12 processed by laser sintering*. European Polymer Journal, Volume 48, Issue 9, Septembre 2012, p.1611-1621
- [5] Weck A., Wilkinson D. S.. *Experimental investigation of void coalescence in metallic sheets containing laser drilled holes*. Acta Materialia, Volume 56, Issue 8, May 2008, p. 1774-1784
- [6] Levitz P.. *Statistical modeling of pore network*. Handbook of Porous Media, Wiley-VCH Verlag GmbH, p. 35-80
- [7] NF EN ISO 527 : Plastiques - Détermination des propriétés en traction
- [8] Dupin Stéphane. *Étude fondamentale de la transformation du polyamide 12 par frittage laser : mécanismes physico-chimiques et relations microstructures/propriétés*. Sous la direction de Charmeau Jean-yves, Lyon, INSA de Lyon, 2012
- [9] Tontowi Alva E., Childs T.H.C.. *Density prediction of crystalline polymer sintered parts at various powder bed temperatures*. Rapid Prototyping Journal, Volume 7, Issue 3, p.180 - 184
- [11] *Documentation complète de la mise en œuvre du polymère hautes performances VICTREX® PEEK™*
- [12] On the indentation recovery and fleeting hardness of polymers, Catherine A. Tweedie and Krystyn J. Van Vlieta, 2006
- [13] Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing", J.-P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, T.H.C. Childs, CIRP Annals Manufacturing Technology, Volume 56, Issue 2, 2007, Pages 730-759
- [14] De Gennes, P. G. (1983). "Entangled polymers". Physics Today (American Institute of Physics) 36 (6): 33–31."A theory based on the snake-like motion by which chains of monomers move in the melt is enhancing our understanding of rheology, diffusion, polymer-polymer welding, chemical kinetics and biotechnology"
- [15] De Gennes, P. G. (1971). "Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles". The Journal of Chemical Physics (American Institute of Physics) 55 (2): 572–571.
- [16] *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*, Nicole Heymans, Christopher John PLUMMER, Pierre Decroly PPUR presses polytechniques, 2001 - 657 pages
- [17] Lamethe E. J.-F. *Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins; application à la mise en oeuvre par soudure*. Thèses. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (08/12/2004)
- [18] Gauthier Jarrousse. *Adhésion des polymères semi-cristallins entre leur température de transition vitreuse et leur température de fusion*. ESPCI ParisTech 2004

-
- [19] Yuri M. Boiko, Vyacheslav A. Marikhin, Robert E. Prud'homme. *Healing of interfaces of amorphous and semi-crystalline poly (ethylene terephthalate) in the vicinity of the glass transition temperature*. Polymer 42, 2001, 8695-8702.

CHAPITRE 4: MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DU PA12 MIS EN FORME PAR SLS

Les deux chapitres précédents ont été centrés sur l'étude des poudres et la description du lien entre les microstructures et le comportement mécanique de la matière consolidée. Il est maintenant nécessaire de déterminer plus précisément le comportement mécanique des matériaux frittés pour deux raisons. La première est de pouvoir utiliser un code de calcul pour dimensionner les structures au plus juste sans utiliser de modèle réel. La deuxième est de mieux mesurer l'évolution des propriétés mécaniques de la matière au cours de son chargement et ainsi se prémunir contre d'éventuelles défaillances.

Il n'a pas été possible de disposer d'un nombre suffisant d'éprouvettes en *PEEK* ou *PEKK* pour identifier un modèle de comportement. C'est pourquoi, seul le PA12 fritté sélectivement par laser est abordé dans ce chapitre. L'identification du comportement mécanique du PA12 consolidé par *SLS* est ainsi présentée en première partie de ce chapitre. Dans un deuxième temps, une loi de comportement est validée sur une structure aéronautique réelle.

CHAPITRE 4: MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DU PA12 MIS EN FORME PAR SLS202

4.1 Identification des paramètres des modèles de comportement..... 204

4.1.1 Cadre et objectifs des modélisations 204

4.1.1.1 Modélisation du comportement dans le domaine élastique 204

4.1.1.1 Modélisation du comportement dans le domaine plastique 207

4.1.2 Traction monotone à température ambiante 211

4.1.2.1 Modélisation du comportement dans le domaine élastique 211

4.1.2.2 Modélisation du comportement dans le domaine plastique 212

4.1.2.3 ConclusionError! Bookmark not defined.

4.1.3 Détermination de la limite de visco-élasticitéError! Bookmark not defined.

4.1.4 Essais de chargements complexesError! Bookmark not defined.

4.1.4.1 Essais de chargement/déchargementError! Bookmark not defined.

4.1.4.2 Essais de chargement/relaxation/déchargement à température ambiante 221

4.1.4.3 Essais de chargement/relaxation/déchargement à 50°C 224

4.1.5 Modélisation de la rupture par un critère de la contrainte maximaleError! Bookmark not defined.

4.1.6 Limites des modèles de comportement établis 227

4.1.7 Conclusion 230

4.2 Validation d'un modèle de comportement 232

4.2.1 Introduction à la méthode des éléments finis 232

4.2.2 Choix d'une structure..... 232

4.2.3 Cas de chargement et discrétisation de la géométrie 234

4.2.3.1 Sollicitations théoriques 234

4.2.3.2 Conditions aux limites expérimentales 234

4.2.3.3 Modélisation numérique du problème 235

4.2.4 Résultats de la simulation numérique 238

4.2.5 Réalisation de l'essai réel 242

4.2.5.1 Présentation du montage d'essai 242

4.2.5.2 Mesures des déplacements et des efforts appliqués au cylindre 244

4.2.5.3	Mesure du déplacement de la courbe moyenne de la structure testée.....	245
4.2.5.5	Observation du champ de déformation à l'endroit de la rupture.....	246
4.2.6	<i>Comparaison des résultats issus de la simulation numérique et de l'essai réel</i>	246
4.2.7	<i>Conclusion</i>	248
4.3	Conclusion	250
4.4	Références bibliographiques du chapitre	253

4.1 Identification des paramètres des modèles de comportement

Deux objectifs ont dirigé la modélisation du comportement du PA12 obtenu par frittage sélectif par laser :

- **Le premier objectif** est d'avoir à disposition un modèle de comportement simple et utilisable dans les codes de calcul éléments finis. Ce modèle simple se limite à la description du comportement mécanique dans son domaine linéaire afin, d'une part, de limiter les temps de calcul et d'autre part d'être transposable à tous les codes de calcul éléments finis. Ce modèle permettra l'utilisation d'algorithmes d'optimisation topologique afin de maximiser la tenue mécanique des pièces tout en minimisant leur masse. Cette nécessité s'impose par la volonté d'alléger les structures aéronautiques et aérospatiales (la consommation en carburant des aéronefs est directement liée à leur masse [1]) et diminuer le coût de la fabrication.

- **Le deuxième objectif** est d'essayer de prendre en compte l'effet de la porosité initialement présente dans les matériaux et de mieux comprendre son comportement mécanique (notamment dans son domaine plastique). Pour ce faire, le modèle de Gurson, enrichi par Tvergaard et Needleman (devenant le modèle GTN), sera utilisé.

Dans un premier temps, la méthode et les objectifs de ces modélisations sont présentés. Les modèles sont ensuite identifiés suivant différents chemins de chargement :

- chargement en traction monotone,
- chargement en traction puis déchargement cyclique,
- chargement en traction suivie d'une relaxation puis un déchargement à différentes valeurs de contrainte maximale et pour différentes vitesses de déformation.

Pour conclure, les limites des modèles sont présentées et les résultats sont résumés.

4.1.1 *Cadre et objectifs des modélisations*

4.1.1.1 **Modélisation du comportement dans le domaine élastique**

Les modèles de comportement ont pour but de déterminer la réponse d'un matériau à une contrainte ou à une déformation donnée. L'un des plus grands savants anglais du XVII^e siècle, Robert Hooke (1635-1703), énonça le premier un lien entre ces deux états par l'élocution latine "Ut tensio, sic vis" qui exprime la proportionnalité entre la force appliquée à un solide et son allongement [2]. Cette proportionnalité est maintenant connue comme un comportement élastique. Ses travaux ont été poursuivis par Thomas Young (1773-1829), Augustin Louis Cauchy (1789-1857), Gustav Kirchhoff (1824-1887) ou encore Stephen Timoshenko (1878-1972) (ce dernier est considéré comme un des pères de la mécanique moderne [3]).

Dans le domaine des déformations élastiques, les modèles établis par ces scientifiques font maintenant office de lois. Ainsi la loi de Hooke permet de relier le tenseur des contraintes aux tenseurs des déformations pour des matériaux subissant des petites déformations sans choc et

exhibant un comportement élastique (c'est le cas de tous les solides à 'basse' température et pour de 'faibles' vitesses de sollicitation). Pour ce faire, l'état de contrainte et de déformation de la matière est représenté par le tenseur des contraintes $\underline{\sigma}$ et le tenseur des déformations $\underline{\varepsilon}$, Figure 1 :

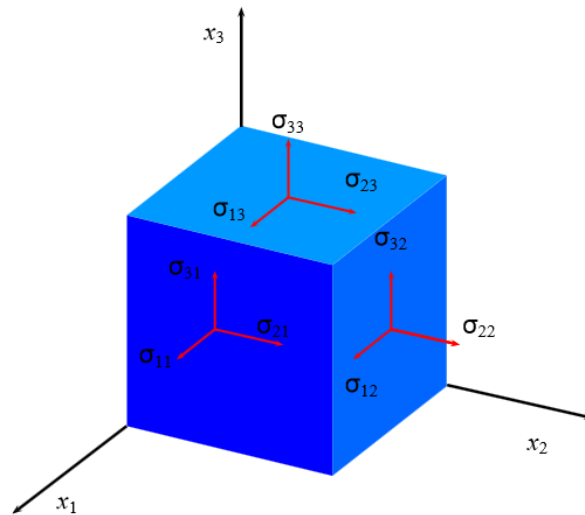


Figure 1 : Représentation des efforts du tenseur des contraintes de Cauchy [4]

Les composantes du tenseur des contraintes sont donc les efforts appliqués à une face en traction/compression ou en cisaillement. La notation de ces contraintes σ_{ij} implique que i soit la direction de l'effort et j la normale à la face. Ce qui aboutit à ce que lorsque $i = j$, les composantes du tenseur des contraintes représentent localement un état de compression et/ou en traction. Et lorsque $i \neq j$, le solide subit localement une contrainte de cisaillement. Le même raisonnement est appliqué pour l'expression des composantes du tenseur des déformations, ce qui nous permet d'écrire :

$$\underline{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \text{ et } \underline{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

L'application de la loi de conservation du moment cinétique (résultat fondamental de la mécanique classique) permet de démontrer la symétrie du tenseur des contraintes. On obtient alors :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

Ainsi, le tenseur des contraintes se limite à six composantes tout comme le tenseur des déformations. Il est alors possible de modéliser le comportement élastique d'un solide par une matrice C_{ijkl} , appelée matrice d'élasticité, contenant vingt-et-une composantes scalaires indépendantes. En utilisant la convention de sommation d'Einstein, on peut écrire :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$$

Il est aussi possible de représenter cette modélisation du comportement élastique sous la forme matricielle (écriture permettant de visualiser simplement la relation du fait de la symétrie du tenseur des contraintes et des déformations) :

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1113} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2213} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3313} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2313} & C_{2312} \\ C_{1311} & C_{1322} & C_{1333} & C_{1323} & C_{1313} & C_{1312} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1213} & C_{1212} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{Bmatrix}$$

Si le matériau est homogène et isotrope, c'est-à-dire s'il a les mêmes propriétés indépendamment de la direction de sollicitation, la relation entre $\underline{\varepsilon}$ et $\underline{\sigma}$, **dans le domaine des déformations élastiques** se simplifie et devient :

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \left(\varepsilon_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} \varepsilon_{kk} \delta_{ij} \right)$$

Avec : σ_{ij} = les coefficients du tenseur des contraintes

E = le module d'Young

ν = le coefficient de Poisson

ε_{ij} = les coefficients du tenseur des déformations

δ_{ij} = le symbole de Kronecker ($\delta_{ij}=1$ si $i=j$ et $\delta_{ij}=0$ si $i \neq j$)

Ainsi, seulement deux grandeurs scalaires sont nécessaires afin de pouvoir décrire le lien entre le champ des contraintes et le champ des déformations : E et ν (et non pas 21 comme dans le cas général).

Afin de relier ces tenseurs (et donc d'identifier les composantes de C_{ijkl}), la démarche usuellement suivie est de réduire le champ des contraintes appliqué au matériau à une seule composante et de mesurer sa réponse en termes de déplacement. C'est l'essai de traction sur éprouvette lisse. Pour réduire le tenseur des contraintes à une seule composante, un déplacement uniaxial est imposé aux mors d'une éprouvette de traction. Ainsi, dans sa zone utile, le champ de contrainte se réduit à σ_{11} . Les trois composantes du champ de déformation résultant, ε_{11} , ε_{22} et ε_{33} , sont calculées à partir des mesures des déplacements longitudinaux et transverses (mesures obtenues par des extensomètres), Figure 2 :

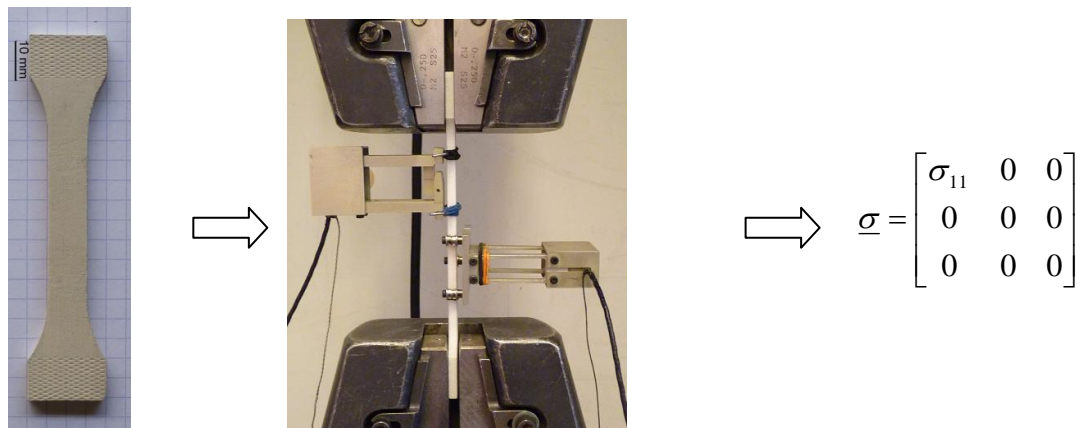


Figure 2 : Principe de l'essai de traction uniaxial

Cette démarche sera appliquée au PA12 consolidé par frittage sélectif par laser pour modéliser son comportement dans le domaine linéaire. Les limites de cette modélisation sont une unique vitesse de sollicitation et la validité au seul domaine des déformations élastiques.

Une approche différente est appliquée pour déterminer le comportement du matériau dans son domaine plastique.

4.1.1.2 Modélisation du comportement par un modèle GTN

Suite à la compréhension et à la formalisation mathématique du comportement des matériaux dans leur domaine de déformation élastique, les mécaniciens se sont intéressés à l'étude de leur plasticité (déformations irréversibles) ou encore de leur viscosité (viscoélasticité -élasticité dépendante du taux de déformation- ou viscoplasticité -plasticité dépendante du taux de déformations-).

Pour pouvoir prendre en compte ces phénomènes souvent non-linéaires, plusieurs techniques sont possibles. L'une des plus répandues a notamment été développée par Kachanov et Rabotnov (1958) et s'appuie sur le concept de **variables internes** [5], qui vont évoluer au cours du chargement. Ce principe variationnel a notamment pu se développer car il engendre quasi-automatiquement une méthode numérique pour résoudre les problèmes de mécanique des milieux continus [6]. De fait, l'augmentation des capacités de calcul des systèmes informatiques a favorisée cette approche.

Dans le cas du modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman, par exemple, l'évolution de la porosité est pilotée par trois variables internes q_1 , q_2 et q_3 qu'il s'agit de déterminer par l'expérimentation. L'identification du comportement par la détermination de l'évolution de ces variables internes est donc plus complexe que la mesure des modules d'Young et des coefficients de Poisson.

Afin d'évaluer l'évolution de la porosité durant les essais mécaniques, différentes techniques sont utilisées, comme la mesure de la variation du volume de l'échantillon, l'arrêt de l'essai puis la coupe au microtome de l'éprouvette ou encore l'observation par microtomographie X in-situ lors de l'essai [7].

De plus, pour un essai de traction uniaxial sur éprouvette lisse, le champ de contrainte peut se complexifier en raison de la formation d'un col aux environs de la rupture, Figure 3 :

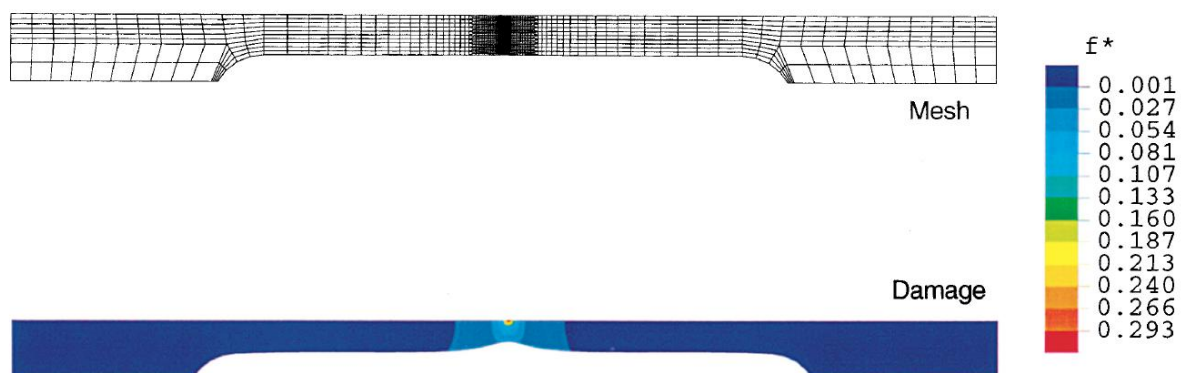


Figure 3 : Essai de traction sur une éprouvette lisse au début de la striction [8]

Ainsi le champ de contrainte observé à l'intérieur de l'éprouvette n'est plus uniaxial et une triaxialité des contraintes est observée. Cette triaxialité des contraintes conduit à une augmentation plus importante de la fraction volumique de pores (f^*) au centre de l'éprouvette

par rapport aux bords de celle-ci, Figure 3, ci-dessus (la sensibilité des polymères à la pression hydrostatique est abordée dans le chapitre 1, [1.2.4.1](#)). Il est alors difficile d'interpréter les résultats globaux mesurés lors de l'essai (force, déplacement transverse et longitudinal) sans passer par une approche locale des champs de déformation, de contrainte et de la répartition de la porosité.

Il est néanmoins possible de diminuer cette difficulté en contrôlant ce taux de triaxialité en effectuant les essais de traction non pas sur des éprouvettes lisses mais sur des éprouvettes axisymétriques entaillées, Figure 4 :

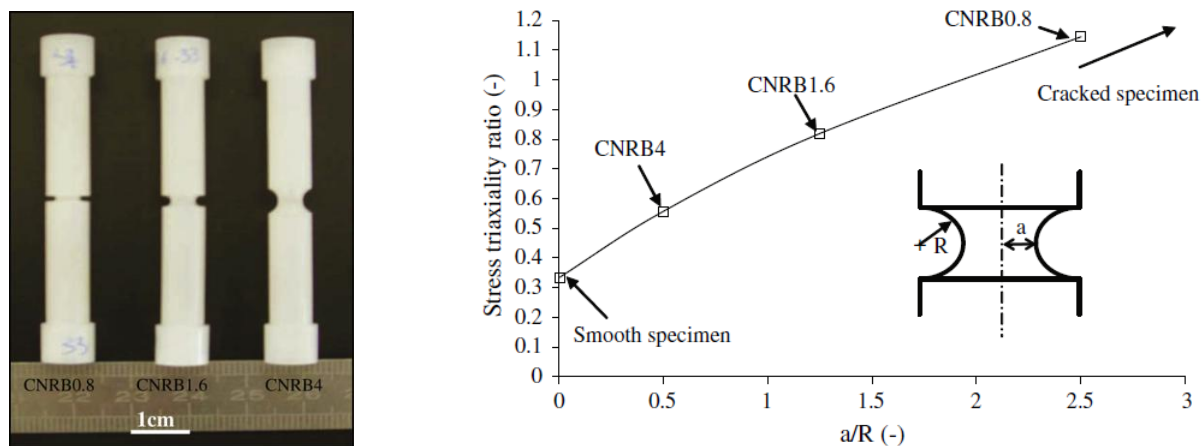


Figure 4 : Eprouvettes axisymétriques entaillées permettant d'obtenir différents taux maximum de triaxialité au centre des éprouvettes [9]

Ainsi le comportement mécanique du thermoplastique peut être identifié pour différents taux de triaxialité.

L'approche suivie pour cette étude est différente. Il a pu être constaté que le matériau n'a pas le même comportement à la rupture suivant la direction de sollicitation. Macroscopiquement la rupture se produit pour un allongement et une contrainte plus faible dans la direction Z de fabrication. De même, les phénomènes microstructuraux observés après rupture sont eux aussi différents suivant la direction de sollicitation, Figure 5 :

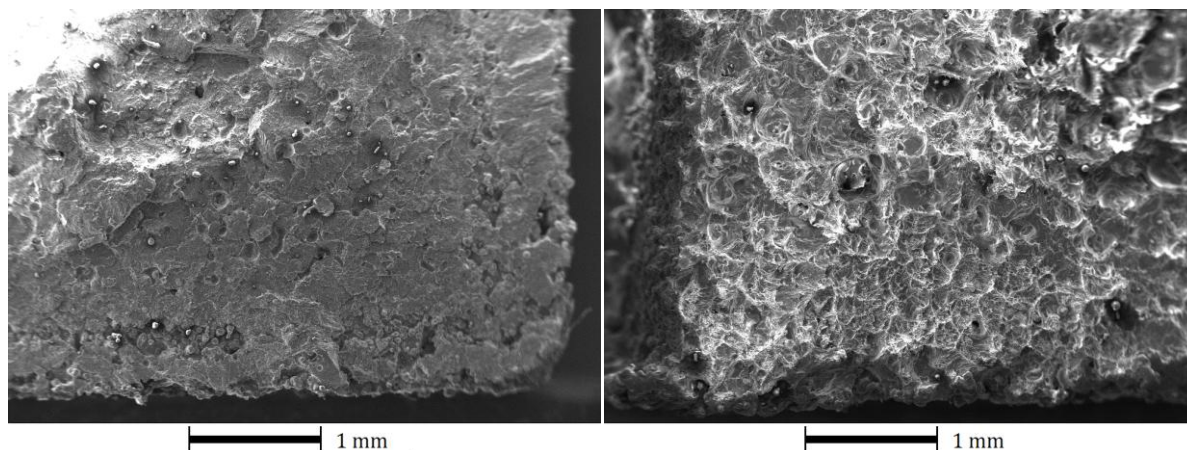


Figure 5 : Surface de rupture des éprouvettes en PA12 fabriquées suivant la direction z (à gauche) et suivant le plan xy (à droite)

La conclusion est que pour les éprouvettes sollicitées dans la direction Z de fabrication la rupture n'est pas due à la coalescence des cavités mais à la décohésion des couches de poudre consolidée.

Le modèle GTN n'est donc pas, *a priori*, adapté pour prédire l'endommagement et la rupture de ce matériau anisotrope (car le modèle GTN modélise l'endommagement par la fraction volumique de cavité de façon isotrope). Il serait donc nécessaire de modifier ce modèle pour pouvoir prendre en compte cette anisotropie. Néanmoins l'option retenue, compte tenu du travail nécessaire à la réécriture d'un modèle GTN incluant la prise en compte de l'anisotropie de la rupture, est de ne pas modifier ce modèle.

De plus, aucune zone de striction franche n'est observée lors des essais mécaniques à température ambiante sur PA12 consolidé par laser. Ce qui est normal compte tenu des taux de déformation obtenus à la rupture d'environ 20 %, contre 500 % pour un PA12 injecté. Le champ de contrainte peut donc être considéré comme uniaxial pendant tout le trajet de chargement.

C'est pourquoi, dans un premier temps, l'identification du comportement du PA12 consolidé par laser est effectuée sur des éprouvettes lisses. Le but de cette modélisation est de relier scrupuleusement le tenseur des contraintes au tenseur des déformations sans s'attacher à prédire ni la rupture, ni la sensibilité à la pression hydrostatique. Pour ce qui est des paramètres du modèle GTN (q_1 , q_2 , q_3 et f_s), liés aux mécanismes d'évolution de la porosité, ils sont fixés à l'aide des valeurs affichées dans la littérature. Tvergaard a obtenu un bon accord avec les valeurs $q_2 = 1$ et $q_3 = q_1^2$. Le coefficient q_1 a fait l'objet de plusieurs propositions : Tvergaard (1981) ($q_1 = 1,5$), Koplik et Needleman (1988) ($q_1 = 1,25$), Zhang *et al.* (1999) ($q_1 = 1,1$) et Perrin et Leblond (1990) ($q_1 = 1,47$).

Une fois ce comportement identifié, d'autres essais peuvent être effectués sur éprouvettes axisymétriques entaillées afin de vérifier l'évolution de la porosité selon la direction de sollicitation. Cette étape n'a pas pu être complétée dans le cadre de cette étude.

Le modèle de comportement a donc été identifié à partir d'essais de traction monotone pour plusieurs vitesses de déformation. Des essais cycliques non-alternés (souvent appelés chargement/déchargement) ont ensuite été entrepris afin de mieux rendre compte des phénomènes d'écrouissage. Certains auteurs considèrent que les essais cycliques non-alternés sont les essais les plus sévères pour la modélisation des polymères thermoplastiques [10].

Enfin, compte tenu de la nature visqueuse du PA12 à température ambiante et à 50 °C, des essais de chargement monotone (à vitesse de déformation croissante), suivi de relaxation (c'est-à-dire de la mesure de la réponse en contrainte à un échelon de déformation) puis de déchargement cyclique non-alterné à température ambiante et à 50 °C ont été effectués, Figure 6.

À ces trois types d'essais viennent se rajouter des essais de fluage à différents niveaux de contraintes. Les essais de fluage sont réalisés en appliquant un échelon de contrainte (contrainte vraie ou nominale ; on parle alors de fluage en contrainte vraie ou simplement fluage) et en mesurant la réponse en déformation.

Ces essais mécaniques ont pour but d'éprouver le modèle afin d'évaluer sa robustesse. Enfin, ces essais sont appliqués suivant trois directions différentes, la direction Z (direction de fabrication), le plan XY (parallèle aux couches de poudre consolidée) et enfin à 45° par rapport à ces deux directions.

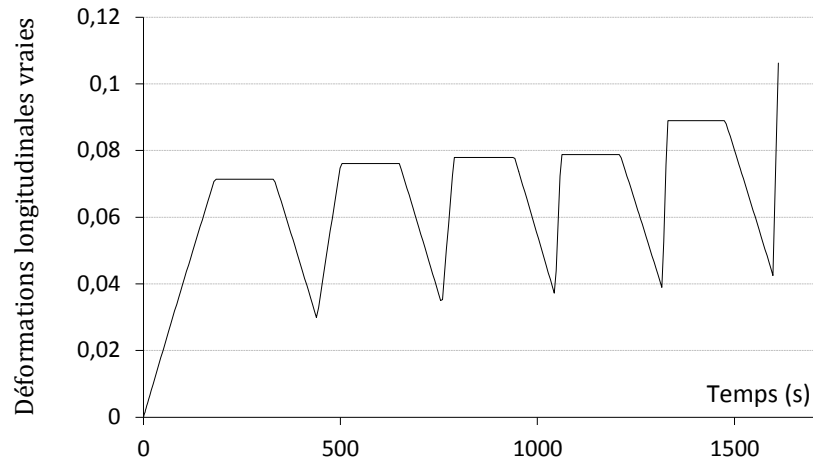


Figure 6 : Chemin de chargement pour les essais de chargement/relaxation/déchargement cyclique non-alterné

Le code de calcul utilisé pour identifier et modéliser le comportement mécanique du matériau est le code ZéBuLon© qui permet une résolution des problèmes de mécanique par éléments finis. L'écriture de la loi de comportement est formalisée comme suit :

```

***behavior porous_plastic lagrange_rotate auto_step
  **elasticity
  Young = 1360
  poisson = 0.39
  **porous_potential
    *porous_criterion gurson
    q1 = 1.5
    q2 = 1.0
    fs function ft
    *flow norton
    K = 78.0
    n = 7.0
    *isotropic_hardening power_law
    N = 0.40
    e0 = 6.0e-05
    K = 64.0
    *shear_anisotropy hill
    hilla = 1.0
    hillb = 1.0
    hillc = 1.0
    hilld = 1.0
    hille = 1.0
    hillf = 1.0
***return

```

L'utilisation du module *lagrange_rotate auto_step* permet de prendre en compte les grandes déformations. La prise en compte de l'élasticité se fait via le module ***elasticity* où le module

d'Young (ou module d'élasticité) ainsi que le coefficient de poisson sont spécifiés. Les paramètres spécifiques au modèle de Gurson sont ensuite fixés : q_1 , q_2 et f_s . La composante viscoplastique du comportement est ajoutée par une loi de Norton :

$$\dot{\epsilon}^{vp} = \left(\frac{|\sigma|}{K} \right)^n \text{signe}(\sigma)$$

Avec : $\dot{\epsilon}^{vp}$ = la vitesse de déformation visco-plastique
 σ = la contrainte
 K et n = deux constantes liées au matériau

Enfin l'écroutissement ainsi que l'anisotropie sont rajoutés par les modules **isotropic_hardening power law* et **shear_anisotropy hill*. Ces modules ont été choisis lors de l'étape d'identification du comportement et ont montré une adéquation suffisante avec les données expérimentales.

Afin d'identifier le comportement, les courbes des évolutions de la contrainte et des déformations sont comparées entre celles obtenues grâce aux essais expérimentaux et celles obtenues grâce aux essais numériques. La différence entre les courbes expérimentales et numériques est ensuite minimisée par modification des différents paramètres du modèle de comportement (E , ν , N , K , *etc.*). Afin de réaliser cette minimisation deux algorithmes sont utilisés, celui du simplexe et celui de Levenberg-Marquardt. La question qui se pose lors de l'utilisation de ces algorithmes est d'établir la précision à partir de laquelle l'identification est valable. Cette donnée nous est indiquée par la variabilité des propriétés mécaniques du PA12 obtenus par *SLS* : environ 5 %.

4.1.2 Domaine élastique

Les premiers essais de caractérisation ont donc consistés à effectuer des essais de traction à température ambiante et à une vitesse de déformation contrôlée de 8.10^{-4} s^{-1} . Le pilotage de l'essai est effectué en déformation car aucun effet local significatif de striction n'est observé (même proche de la rupture). Seules les contraintes vraies et les déformations vraies sont représentées. Dans un premier temps l'identification a concerné le domaine des déformations élastiques, puis, dans un second temps, le domaine des déformations plastiques.

4.1.2.1 Essais de chargement monotone

L'identification du modèle linéaire a été effectuée à partir des mêmes essais que ceux effectués dans le cadre du paragraphe [3.2.1.3](#), Figure 7 :

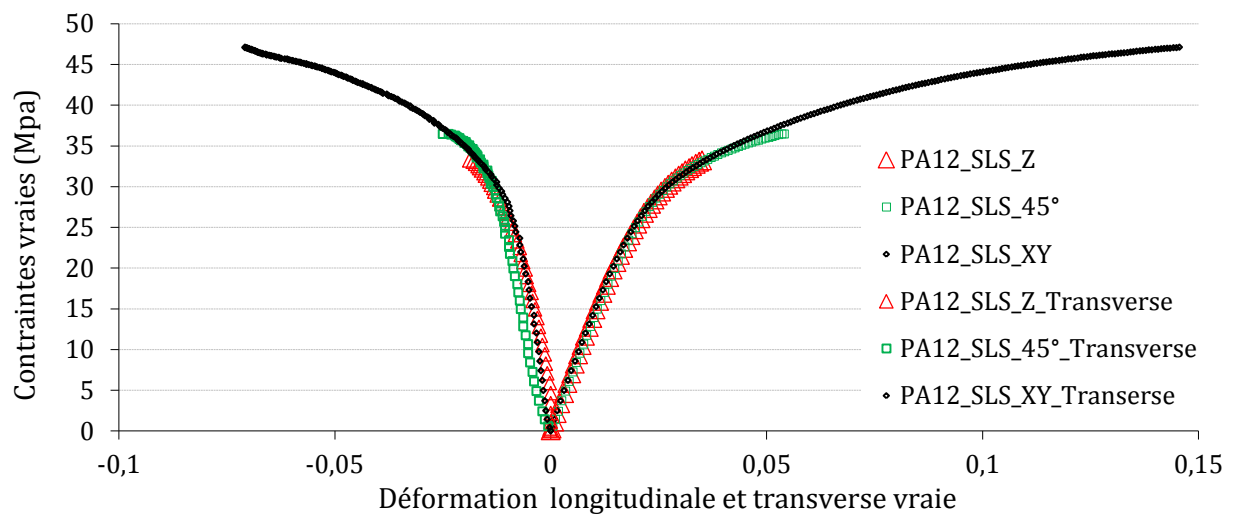


Figure 7 : Essais de traction sur éprouvettes orientées en Z, à 45° et dans le plan XY dans le bac de fabrication à une vitesse de déformation de 8.10^{-4} s^{-1} et à température ambiante

Ces trois essais donnent des résultats pour le calcul de E et ν très semblables. En effectuant 5 essais par direction de fabrication, les résultats obtenus sont les suivants, Tableau 1 :

Orientation	Module d'Young (MPa)	Ecart-type	Ecart-type relatif (%)	Coefficient de Poisson
Z	1658	79	5	0,39
45°	1710	70	4	0,38
XY	1668	59	4	0,39

Tableau 1 : Valeurs et dispersions des propriétés mécaniques dans le domaine linéaire du PA12 frittés sélectivement par laser

Ainsi il n'est statistiquement pas possible de différencier les modules dans le plan XY ou dans la direction Z de fabrication. On obtient pour les 15 essais :

$$E = 1680 \text{ MPa avec un écart-type de } 70 \text{ MPa}$$

$$\nu = 0,39 \pm 0,1$$

Une isotropie du comportement mécanique dans le domaine linéaire est donc constatée.

4.1.2.2 Détermination de la limite de visco-élasticité

Afin de déterminer le seuil à partir duquel il n'existe plus de relation linéaire entre la déformée et la contrainte, une procédure est suivie. L'analyse consiste à solliciter le matériau dans une direction jusqu'à une certaine contrainte, de le décharger et de le re-solliciter jusqu'à cette contrainte, et ce durant trois cycles, Figure 8 :

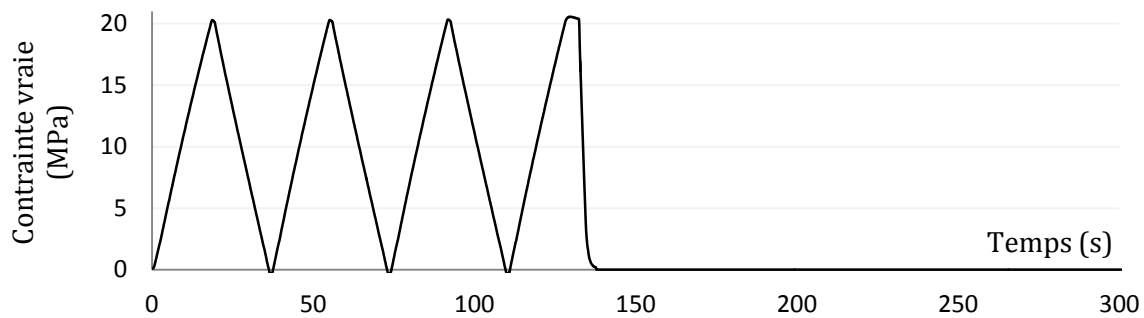


Figure 8 : Contrainte appliquée aux éprouvettes de traction afin de mesurer la déformation résiduelle pour un seuil de contrainte de 20 MPa

Après ces trois cycles, la contrainte est supprimée et retourne à zéro, témoignant d'une recouvrance élastique, puis viscoélastique et viscoplastique. Si une déformation résiduelle est observée alors le matériau a été sollicité dans son domaine plastique. Toute la difficulté consiste à attendre suffisamment longtemps pour que les déformations viscoélastiques soient recouvrées. Théoriquement il faudrait attendre un temps infini. Dans le cadre de cette étude, une durée d'une heure a été fixée. Au bout d'une heure, et pour une contrainte maximale de 35 MPa, 800 secondes sont nécessaires pour faire diminuer le déplacement du capteur de 1 μm , ce qui correspond à une vitesse de recouvrance de 5.10^{-8} s^{-1} , ce qui est très faible.

Ce cycle de chargement est appliqué dans les trois directions, Z, XY et à 45° et pour des contraintes vraies allant de 0 à 40 MPa par palier de 5 MPa ; les résultats sont les suivants, Figure 9 :

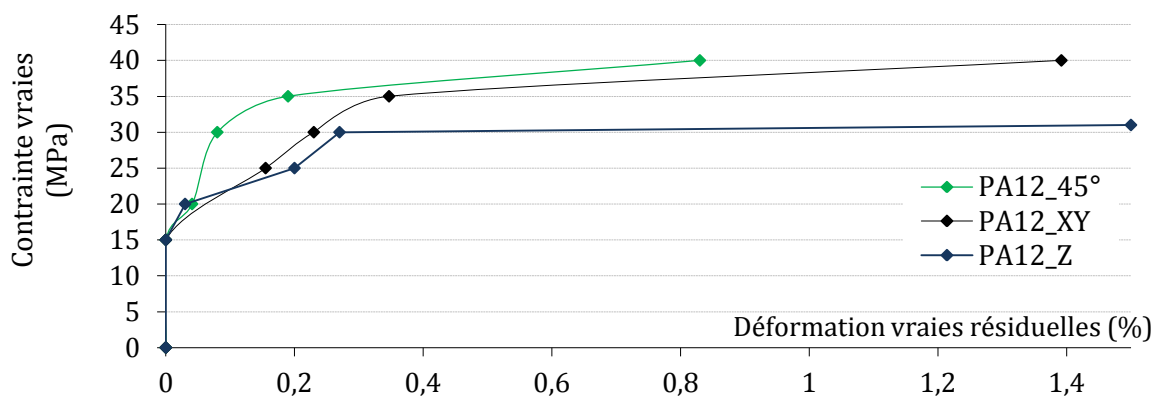


Figure 9 : Contrainte nominale maximale imposée en fonction de la déformation résiduelle observée après 1 heure de relaxation

Il est possible d'observer que pour des contraintes uniaxiales de 0 à 15 MPa et pour les trois directions de sollicitation, l'intégralité de la déformation est recouvrée après une heure de relaxation (pour une vitesse de sollicitation de 8.10^{-4} s^{-1} et à température ambiante, 20°C). Une première limite de viscoélasticité est donc identifiable entre **15 et 20 MPa**. Des comportements différents selon la direction de sollicitation sont ensuite observés après l'apparition des premières déformations irréversibles. La variation de cette irréversibilité en fonction de la contrainte appliquée est plus rapide pour les éprouvettes en Z comparativement aux éprouvettes à 45° et dans le plan XY. Ces mesures confirment la différence d'écrouissage et d'endommagement du PA12 consolidé par laser en fonction de la direction de sollicitation. Il est donc nécessaire d'identifier plus en détail la plasticité de ce matériau.

4.1.2.3 Conclusion

Une loi de comportement isotrope dans le domaine linéaire a donc pu être établie :

$$E = 1680 \text{ MPa avec un écart-type de } 70 \text{ MPa et}$$

$$\nu = 0,39 \pm 0,1$$

Pour être conservatif, une limite de viscoélasticité de 15 MPa est considérée.

4.1.3 Modélisation à partir d'un modèle GTN

4.1.3.1 Essais de chargement monotone

L'identification du modèle de comportement a été réalisée simultanément à partir des essais mécaniques réalisés en traction monotone suivant les trois directions de fabrication : XY, Z et 45°. De plus, afin d'identifier la composante visqueuse du comportement (tant élastique que plastique), ces essais de traction ont été réalisés suivant quatre vitesses de déformation différentes : 8.10^{-4} , 10.10^{-4} , 34.10^{-4} et enfin $79.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Afin de rendre l'exposé de ces résultats plus clair, ces deux types de sollicitations ont été séparés.

4.1.3.1.1 Essais suivant les directions XY, Z et 45°

Essai monotone dans la direction XY

Pour l'essai sur l'éprouvette fabriquée dans le sens XY, le résultat de l'identification est le suivant, Figure 10 :

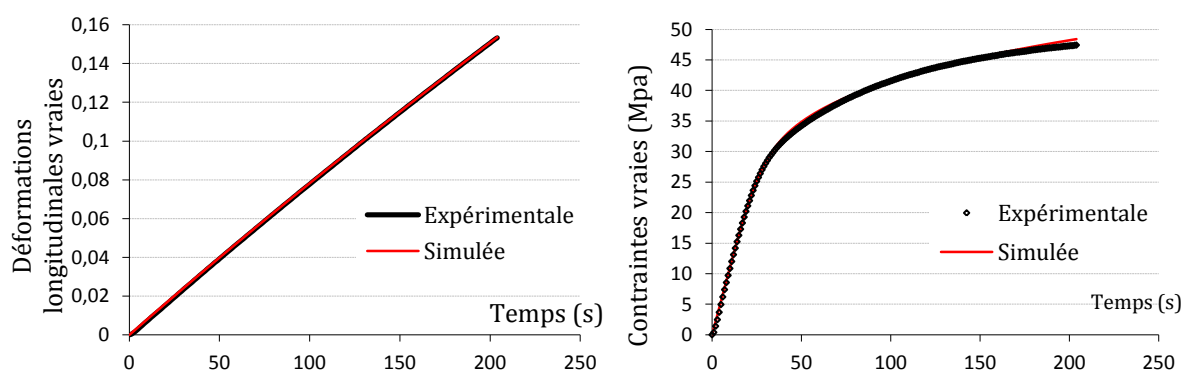


Figure 10 : Déformation vraie longitudinale et contrainte vraie en fonction du temps, pour une éprouvette fabriquée dans le plan XY, données expérimentales et simulées

Sur la Figure 10, ci-dessus et à gauche, il est possible de vérifier que la vitesse de déformation longitudinale imposée, $d\varepsilon_{11}/dt$, est bien constante et égale à 8.10^{-4} s^{-1} . Il est aussi possible de vérifier que la déformation expérimentale et simulée ε_{11} , sont bien équivalentes, ce qui permet de vérifier l'écriture de la simulation numérique. Toujours sur la Figure 10, ci-dessus

et à droite, l'évolution de la contrainte σ_{11} est elle aussi équivalente, qu'elle soit obtenue par l'expérience ou la simulation. La loi de comportement identifiée permet de correctement simuler le lien entre σ_{11} et ε_{11} et ce jusqu'à environ 15 % de déformation, soit la rupture.

Pour ce qui est de la déformation transverse, ε_{22} ou ε_{33} , et de l'évolution de la porosité lors du déroulement de l'essai, les résultats sont les suivants, Figure 11 :

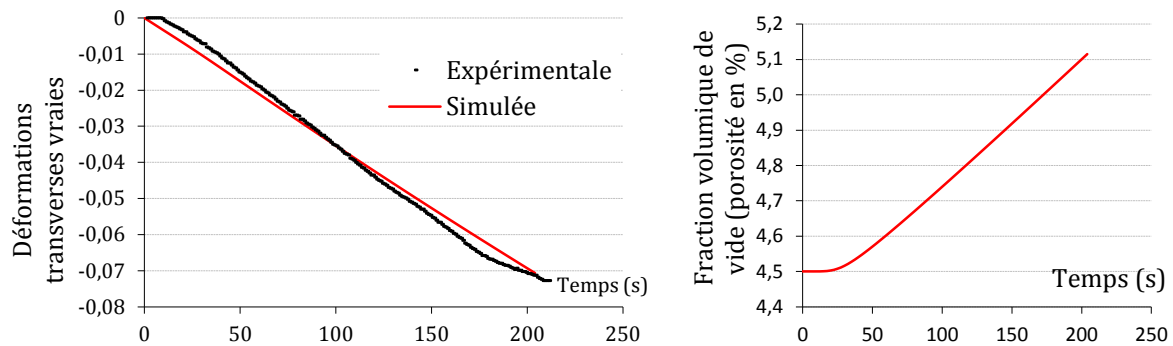


Figure 11 : Déformation vraie transverse et fraction volumique de pores (porosité) en fonction du temps, pour une éprouvette fabriquée dans le plan XY

De même que pour les déformations longitudinales, la simulation permet de bien rendre compte de la contraction transverse de la matière. Il n'a pas été tenté de mesurer l'évolution de la porosité lors de l'essai mais il est possible, grâce à l'utilisation du modèle GTN, de simuler cette évolution en fonction du temps et lors de l'essai de traction (Figure 11, courbe de droite). La fraction volumique de pores reste constante dans un premier temps, correspondant au domaine des déformations réversibles et sans qu'il n'y ait endommagement. Dans un deuxième temps, cette fraction volumique passe de 4,5 % (porosité initialement présente dans le matériau) à 5,1% à la rupture. Comme spécifié, cette évolution n'a pas été mesurée expérimentalement.

Certains auteurs comparent la mesure de la variation de volume de l'échantillon lors de l'essai avec les valeurs obtenues par le calcul [7]. La variation relative du volume est égale à la trace du tenseur des déformations (cette relation est vraie dans n'importe quelle base). Ainsi, la variation du volume est calculée à partir des mesures expérimentales suivant la formule $V_E = \varepsilon_{11} + 2\varepsilon_{22}$, les déformations de l'éprouvette suivant les directions 3 et 2 sont donc considérées comme équivalentes (c'est-à-dire suivant l'épaisseur et la largeur de l'éprouvette). Cette variation de volume est calculée à partir de la simulation par la formule : $V_s = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$. On obtient alors, Figure 12 :

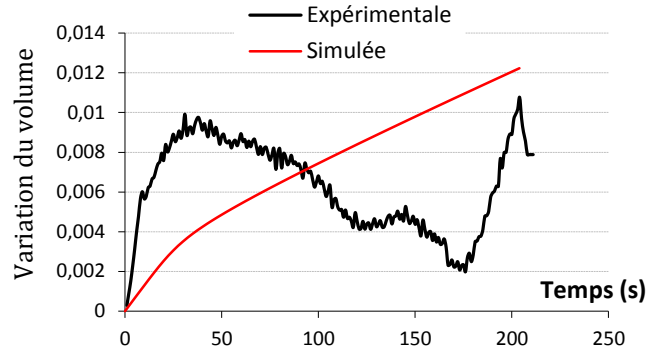


Figure 12 : Variation du volume de l'éprouvette dans sa zone utile en fonction du temps, pour une éprouvette fabriquée dans le plan XY

Sur la Figure 12, il est possible d'observer qu'expérimentalement le volume a tendance à augmenter puis diminuer avant d'augmenter et de diminuer une seconde fois rapidement avant la rupture. La contraction des porosités lors de cette sollicitation unidirectionnelle et pour la durée comprise entre 40 et 175 secondes peut être imaginée schématiquement comme suit, Figure 13 :

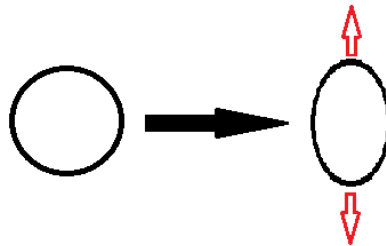


Figure 13 : Contraction d'une sphère creuse soumise à un chargement unidirectionnel

L'augmentation de la porosité avant la rupture (175 à 203 secondes) peut être attribuée à la coalescence des cavités. Aucune explication ne peut être attribuée à la réduction du volume dans les dernières secondes de l'essai, juste avant la rupture. Cette évolution complexe de la porosité lors de l'essai n'est pas restituée par la simulation. En conclusion, la simulation de l'évolution de la porosité pour un taux de triaxialité de 0,33 (traction sur éprouvette lisse), c'est-à-dire le plus faible possible, n'est pas bien pris en compte dans le cas du PA12 fritté laser et pour des coefficients $q_1 = 1.5$, $q_2 = 1$ et $q_3 = q_1^2$.

Essai monotone dans la direction Z

Sans changer la loi de comportement, des essais ont été effectués sur des éprouvettes consolidées dans la direction Z, Figure 14 et 15 :

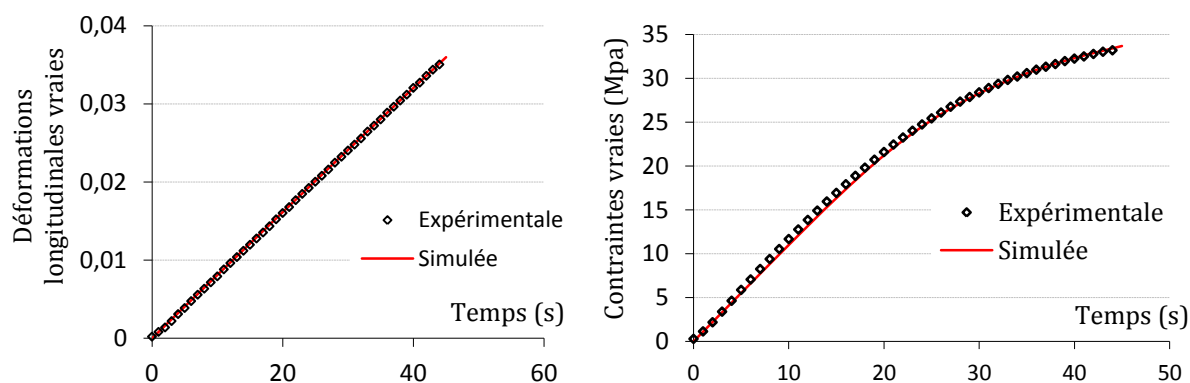


Figure 14 : Déformation vraie longitudinale et contrainte vraie en fonction du temps, pour une éprouvette fabriquée dans la direction z

Pour cet essai mécanique, la légère différence d'écroutissage entre les éprouvettes fabriquées dans la direction Z et le plan XY n'apparaît pas. Néanmoins, la superposition des courbes de la contrainte en fonction de la déformation pour des essais d'écroutissage n'est pas une condition suffisante pour affirmer que l'écroutissage est le même (la partie irréversible des déformations n'est qu'indirectement évaluée lors d'un essai d'écroutissage). Tout comme dans le cas des éprouvettes fabriquées dans le plan XY, la loi de comportement établie simule bien le lien entre les déformations ε_{11} et les contraintes vraies σ_{11} .

Pour ce qui est des déformations transverses, la restitution est un peu moins bonne que pour l'essai dans le plan XY (la différence maximale est atteinte lors de la rupture : $(0,19 - 0,16)/0,19 = 16\%$). En cause, une légère anisotropie en termes de contraction transverse, Figure 15 :

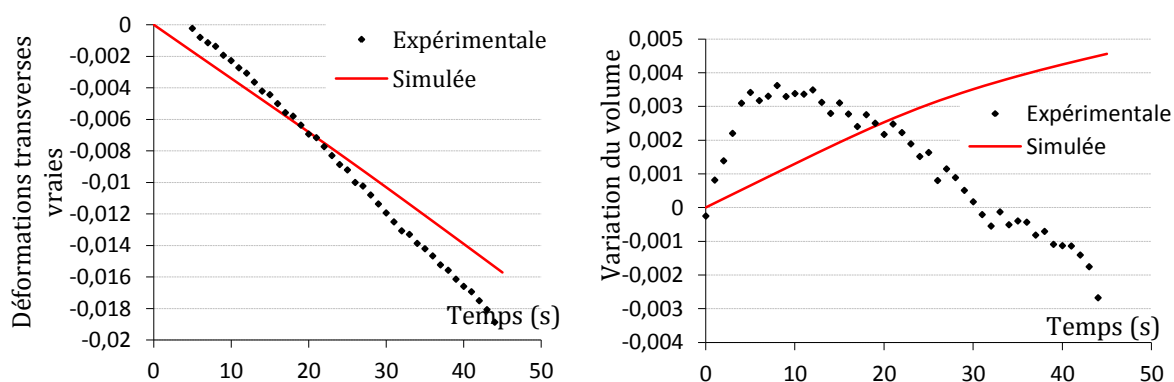


Figure 15 : Déformation vraie transverse et variation du volume de l'éprouvette dans sa zone utile en fonction du temps, pour une éprouvette fabriquée dans la direction Z

Pour ce qui est de la variation du volume du matériau lors de la sollicitation uniaxiale, il est encore une fois possible de constater une augmentation puis une contraction du volume lors de l'expérience. Mais il n'est pas possible d'observer une augmentation de ce volume juste avant la rupture comme dans le cas de l'éprouvette fabriquée dans le plan XY. Cette différence s'explique par la différence des mécanismes de rupture du matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte suivant la direction Z et suivant le plan XY : coalescence des cupules dans le plan XY et décohésion des couches dans la direction Z.

Essai monotone dans la direction 45°

La loi n'est, encore une fois, pas modifiée et des essais sont réalisés sur des éprouvettes fabriquées à 45° par rapport à la direction Z, Figure 16 :

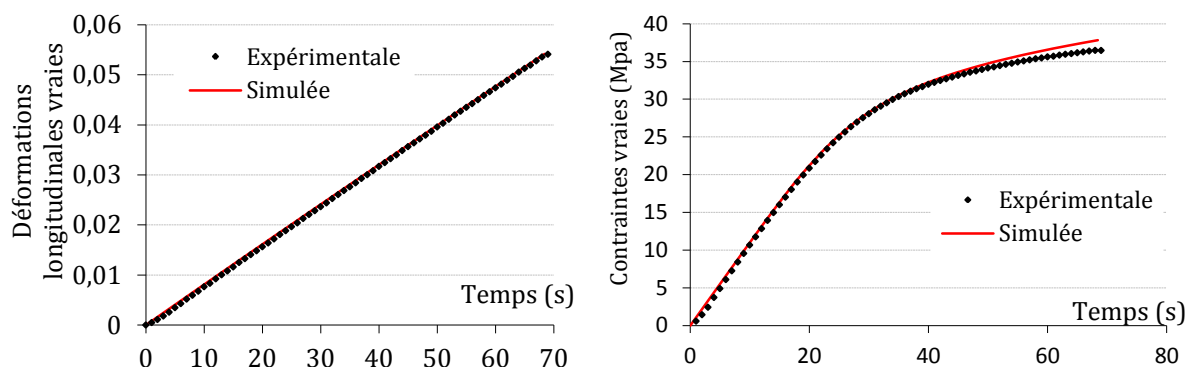


Figure 16 : Déformation vraie longitudinale et contrainte vraie en fonction du temps, pour une éprouvette fabriquée à 45° par rapport à la direction Z (direction de fabrication)

Une nouvelle fois, la différence d'écroûissage n'est pas significative entre les éprouvettes fabriquées à 45° par rapport à la direction Z et les éprouvettes fabriquées dans le plan XY. La différence est de 3,5 % au maximum de déviation, et donc inférieure au 5 % fixés par la dispersion des propriétés mécaniques de la matière.

Pour finir, les déformations transverses et la variation relative de volume sont une dernière fois simulées dans le cas de la matière sollicitée à 45°, Figure 17 :

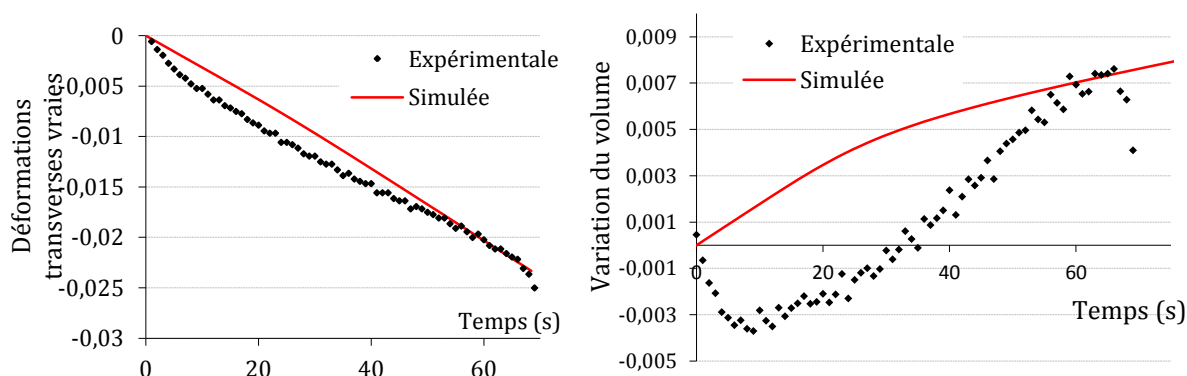


Figure 17 : Déformation vraie transverse et variation du volume de l'éprouvette dans sa zone utile en fonction du temps, pour une éprouvette fabriquée à 45° par rapport à la direction Z

Comme dans le cas des éprouvettes fabriquées dans le plan XY une bonne corrélation existe entre la simulation et les valeurs mesurées expérimentalement de la contraction transverse ε_{22} ou ε_{33} . Pour ce qui est de l'évolution du volume, il est possible de constater une contraction de la matière au début du chargement. Le volume de la matière augmente ensuite pour diminuer avant la rupture, ce qui rejoint le comportement des éprouvettes en XY. Une observation des faciès de rupture des éprouvettes à 45° permet de constater la présence de quelques cupules, comme dans le cas des éprouvettes en XY, Figure 18 :

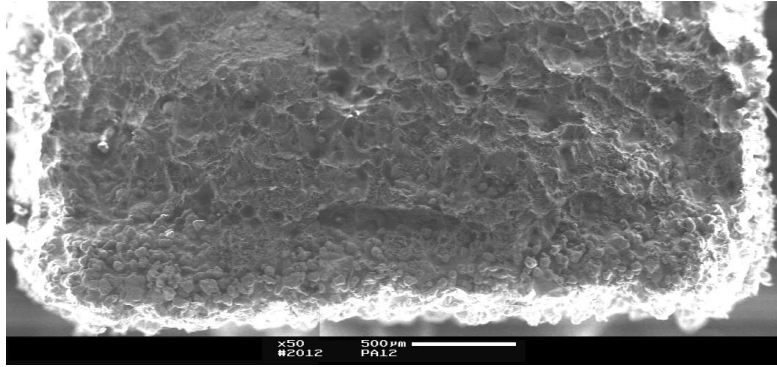


Figure 18 : Observation en microscopie électronique d'un faciès de rupture après un essai d'écroutissage pour une éprouvette fabriquée à 45° par rapport à la direction de fabrication

Les cupules sont présentes sur environ 6 % de la surface de rupture. Comparativement et après essais d'écroutissage, les faciès de rupture des éprouvettes en XY présentent environ 15 % de cupules.

4.1.3.1.2 Essais suivant les différentes vitesses de déformations

Une variation de la vitesse de sollicitation permet de mieux discriminer la partie visqueuse de la partie plastique. C'est pourquoi, afin d'identifier le modèle de comportement à partir d'essais de traction monotone, des essais à différentes vitesses de sollicitation pour des éprouvettes fabriquées à 45° viennent compléter les essais suivant la direction de sollicitation. Des vitesses de déformation de $10 \cdot 10^{-4}$, $34 \cdot 10^{-4}$ et enfin $79 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ viennent se rajouter à la vitesse de déformation déjà utilisée de $8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, Figure 19 et Figure 20 :

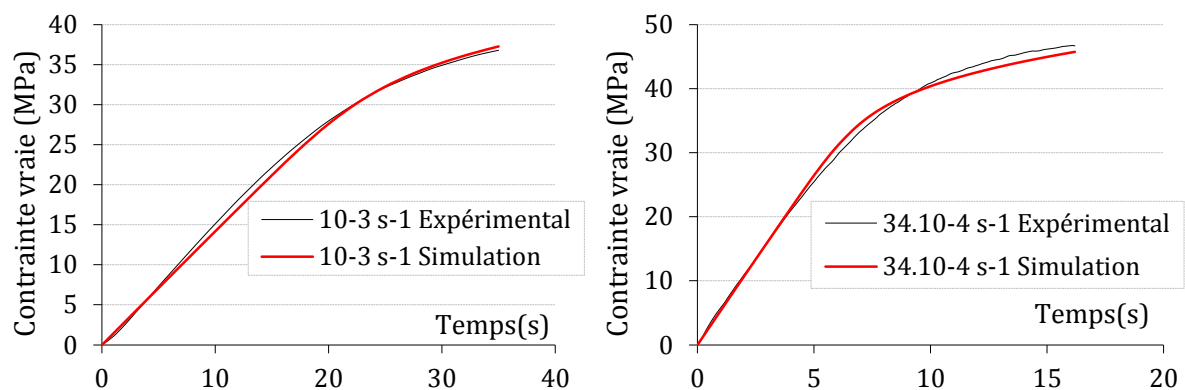


Figure 19 : Contrainte mesurée et simulée avec le modèle de comportement établi à partir des essais de chargements monotones (pour des éprouvettes fabriquées à 45°)

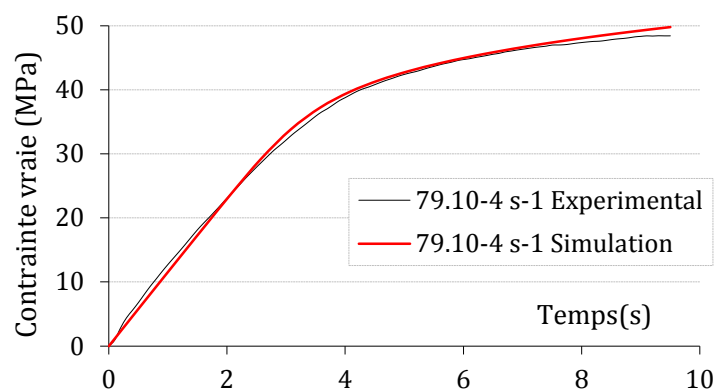


Figure 20 : Contrainte mesurée et simulée avec le modèle de comportement établi à partir des essais de chargements monotones (pour des éprouvettes fabriquées à 45°)

L'éprouvette de traction rompt en moins de 68 secondes pour une vitesse de déformation de 8.10^{-4} s^{-1} , à moins de 10 secondes pour une vitesse de $79.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. La simulation décrit parfaitement ce comportement jusqu'à la rupture. La contrainte à rupture se trouve dans la fourchette haute de l'intervalle de tolérance à 48,4 MPa.

4.1.3.1.3 Conclusion

Une loi de comportement, permet de faire le lien entre σ_{11} , ε_{11} et ε_{22} (ou ε_{33}) et ce, pour toute la plage des déformations, les trois directions de fabrication et pour des essais de traction monotone à une vitesse de 8.10^{-4} s^{-1} à $79.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, Tableau 2 :

		Traction
Elastique	Young	1448
	Poisson	0,39
Gurson	q1	1,5
	q2	1
Viscosité - Norton	K	53,5
	n	12,77
Ecrouissage isotrope	n	0,358
	e0	5,91E-05
	K	59,12

Tableau 2 : Identification de la loi de comportement du PA12 fritté laser à partir d'essais de traction

Mais cette loi de comportement GTN ne permet pas de prendre en compte les variations du volume du matériau, Figure 21 :

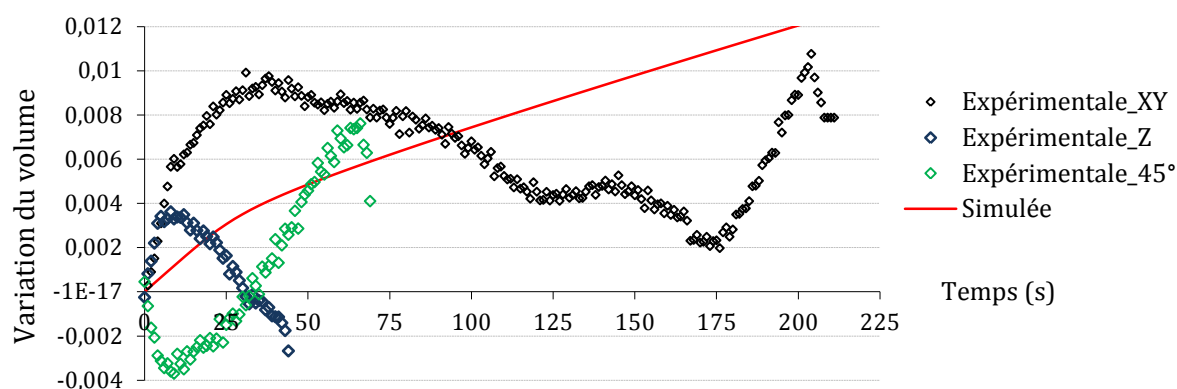


Figure 21 : Variation du volume de l'éprouvette dans sa zone utile en fonction du temps, pour des éprouvettes fabriquées à 45° par rapport à la direction Z, dans la direction Z, dans le plan XY et d'après la simulation numérique

Des variations différentes du volume du matériau sont observables selon la direction de sollicitation. Ces différences peuvent s'expliquer par la fabrication en couches de poudre consolidée de la matière. Ce mode de fabrication conduit à l'apparition d'interfaces entre chaque couche consolidée. La matière se comporte donc différemment selon que ces interfaces sont sollicitées en cisaillement, en traction ou en traction et cisaillement. Afin de pouvoir rendre compte fidèlement de ces gradients de propriétés mécaniques, il est possible d'effectuer des essais de traction *in-situ* à l'intérieur d'un microscope électronique à balayage ou d'un microscope optique. Cet essai n'a pas été effectué dans le cadre de cette thèse.

Le modèle de comportement dans le domaine linéaire qui vient d'être identifié nécessite, afin d'être utilisé, de connaître précisément son domaine de validité, c'est-à-dire la limite de viscoélasticité linéaire.

L'identification du comportement mécanique du PA12 consolidé par laser s'est donc poursuivi par des essais plus complexes permettant de préciser l'écrouissage du matériau : essais de chargement/déchargement et de chargement/relaxation/déchargement. Seuls sont présentés par la suite les essais de chargement/relaxation/déchargement cyclique.

4.1.3.2 Essais de chargement/relaxation/déchargement à température ambiante

Pour finaliser l'identification du comportement du PA12 consolidé par laser, des essais mécaniques complexes ont été réalisés expérimentalement et en simulation numérique : chargement/relaxation/déchargement par paliers de déformation croissante, dans les trois directions (Z, XY et 45°), à la température ambiante et à 50 °C. Dans le cadre de cet essai, le matériau a été soumis à une vitesse de déformation variable. Les déchargements ont été effectués à une vitesse constante de $-4.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Tandis que les montées en charge ont été effectuées à des vitesses de 4.10^{-4} , 8.10^{-4} , 14.10^{-4} , 27.10^{-4} et enfin $44.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour le dernier chargement. Enfin, durant la relaxation des contraintes, les vitesses de déformation ont été nulles, Figure 22 :

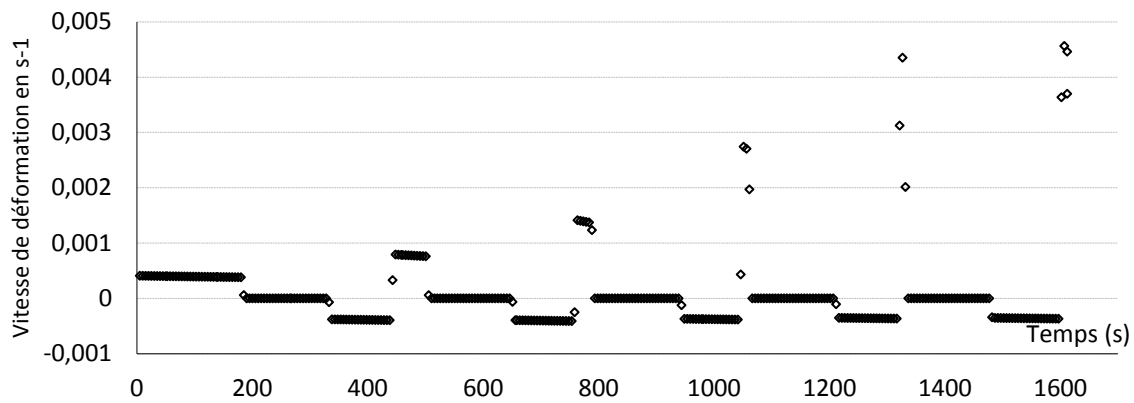


Figure 22 : Vitesses de déformation (mesurées expérimentalement) en fonction du temps, lors de l'essai de chargement/relaxation/déchargement

Le premier essai à l'ambiante, et pour des éprouvettes fabriquées dans le plan XY, est représenté ci-dessous, Figure 23, 24 et 25. Le modèle de comportement utilisé en première approche est celui déterminé grâce aux essais de chargements monotones.

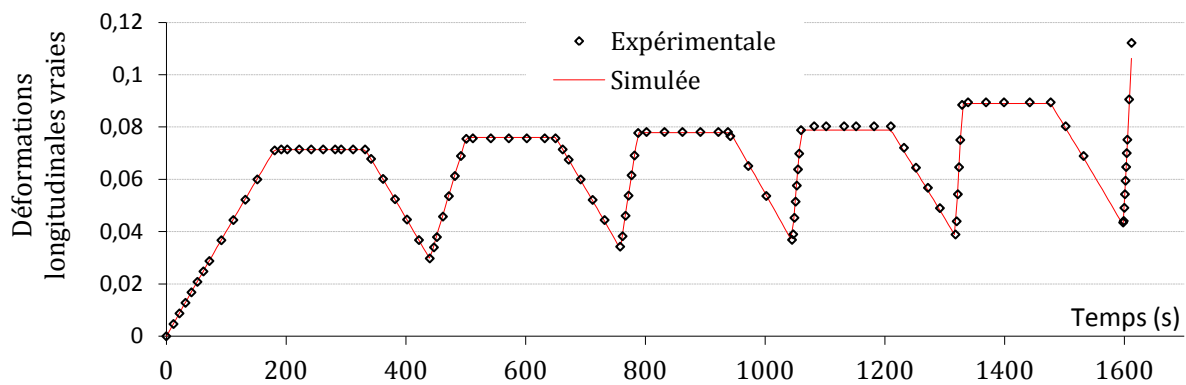


Figure 23 : Déformations longitudinales vraies (simulées et mesurées expérimentalement) en fonction du temps, pour une éprouvette fabriquée dans le plan XY

La représentation des déformations longitudinales simulées et calculées expérimentalement permet de vérifier que le pilotage des deux essais est correct. Il s'agit ensuite de vérifier la simulation des déformations transverses, Figure 24 :

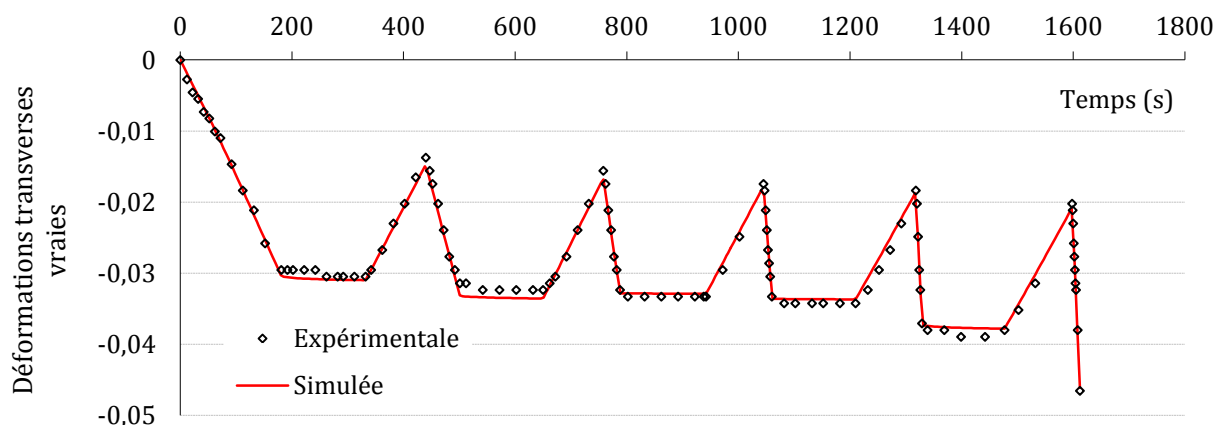


Figure 24 : Déformations transverses vraies (simulées et mesurées expérimentalement) en fonction du temps, pour une éprouvette fabriquée dans le plan XY

Une bonne corrélation est observable en ce qui concerne les déformations transverses du matériau et le modèle de comportement établi en traction monotone pour des essais plus complexes. Pour ce qui est de la modélisation de la contrainte les résultats sont les suivants, Figure 25 :

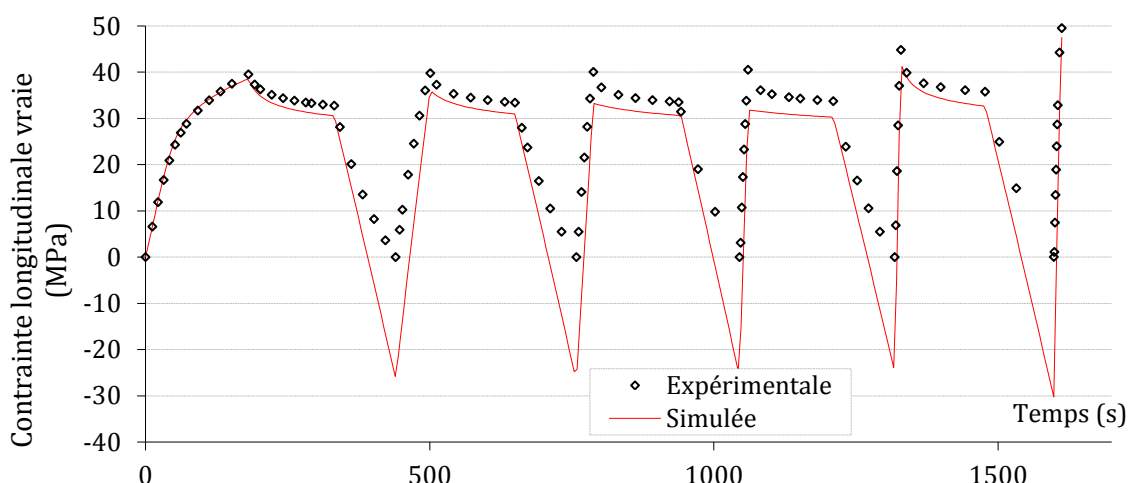


Figure 25 : Contraintes transverses vraies (simulées et mesurées expérimentalement) en fonction du temps, pour une éprouvette fabriquée dans le plan XY

Des écarts importants sont observables lors des déchargements, la simulation indique un fort passage en compression de l'éprouvette qui ne se produit pas expérimentalement. Cet écart est peut être dû à une mauvaise simulation de l'écrouissage. C'est pourquoi, encore une fois, le comportement est identifié à partir de cet essai, Figure 26 :

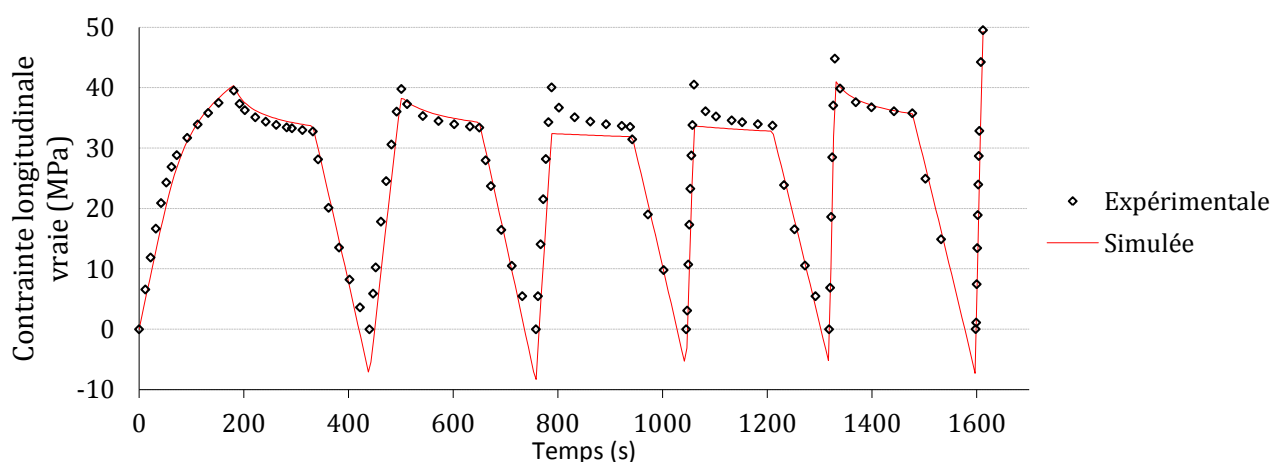


Figure 26 : Contraintes vraies (simulées et mesurées expérimentalement) en fonction du temps, pour une éprouvette fabriquée dans le plan XY

Le modèle suit moins bien l'expérimentation comparativement aux essais précédents. Des écarts apparaissent à la fois lors du chargement, de la relaxation et de la décharge. Nous atteignons ici les limites du modèle et il n'est pas possible de simuler de façon plus convenable l'ensemble de l'évolution des contraintes au cours du chargement.

Le même essai expérimental suivi de la procédure d'identification a été effectué sur les éprouvettes fabriquées dans la direction Z et à 45 par rapport à la direction Z. La loi de comportement identifiée est la suivante, Tableau 3 :

		Chargement/ relaxation/ déchargement à 20°C
Elastique	Young Poisson	1000 0,39
Gurson	q1 q2	1,5 1
Viscosité - Norton	K n	78 6,92
Ecrouissage isotrope	n e0 K	0,34 1,00E-04 68,4
Anisotropie	hill a	1,16
	hill b	1,10
	hill c	4,00
	hill d	1
	hill e	1
	hill f	1

Tableau 3 : Identification du modèle de comportement du PA12 fritté laser à partir d'essais de traction, de chargement/déchargement (à partir d'un essai sur éprouvette placée à 45°) et d'essai de chargement/relaxation/déchargement

L'anisotropie qui n'apparaissait pas après identification à partir d'essais de traction apparaît ici. Le modèle de comportement ainsi identifié rend bien compte des phases de chargement mais un décalage apparaît lors des décharges et des relaxations de contrainte.

Afin de compléter l'étude de cette modélisation, et en particulier de sa robustesse, des essais similaires ont été effectués à 50 °C, soit juste en dessous de la transition vitreuse.

4.1.3.3 Essais de chargement/relaxation/déchargement à 50°C

Les essais complexes de chargement/relaxation/déchargement ont été entrepris à 50 °C suivant la même procédure que dans le paragraphe [4.1.3.2](#). Compte tenu des différences de comportement mécanique entre 20 °C et 50 °C, les identifications des paramètres ont directement été effectuées sur les éprouvettes fabriquées en Z et en XY, Figure 27, Figure 28 et 29 :

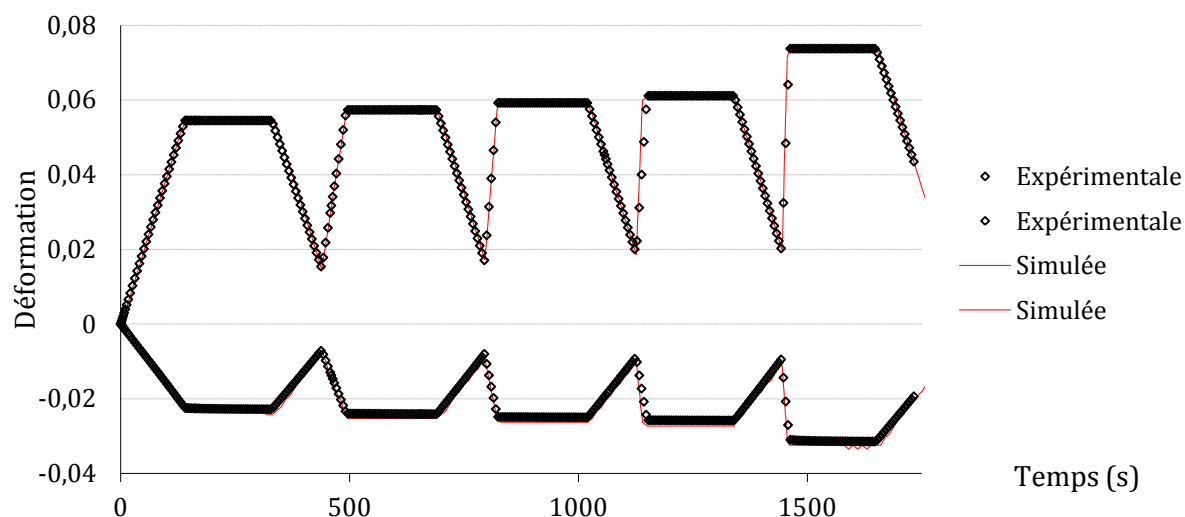


Figure 27 : Déformations longitudinales et transverses (simulées et mesurées expérimentalement) en fonction du temps, lors de l'essai de chargement/relaxation/déchargement, pour une température de 50°C et une éprouvette fabriquée dans la direction Z

Tout comme la modélisation effectuée à température ambiante (20 °C), les déformations longitudinales et transverses corrélient très bien entre l'expérimental et la simulation. Pour ce qui est des contraintes, l'identification permet d'obtenir une modélisation plus proche de l'expérimentale à 50 °C qu'à 20 °C. Contrairement à 20 °C, le comportement simulé à 50 °C ne présente pas de mise en compression lors de la fin du palier de déchargement. Néanmoins la légère imprécision lors de la relaxation apparaît toujours, que ce soit dans la direction Z ou le plan XY, Figure 28 et 29 :

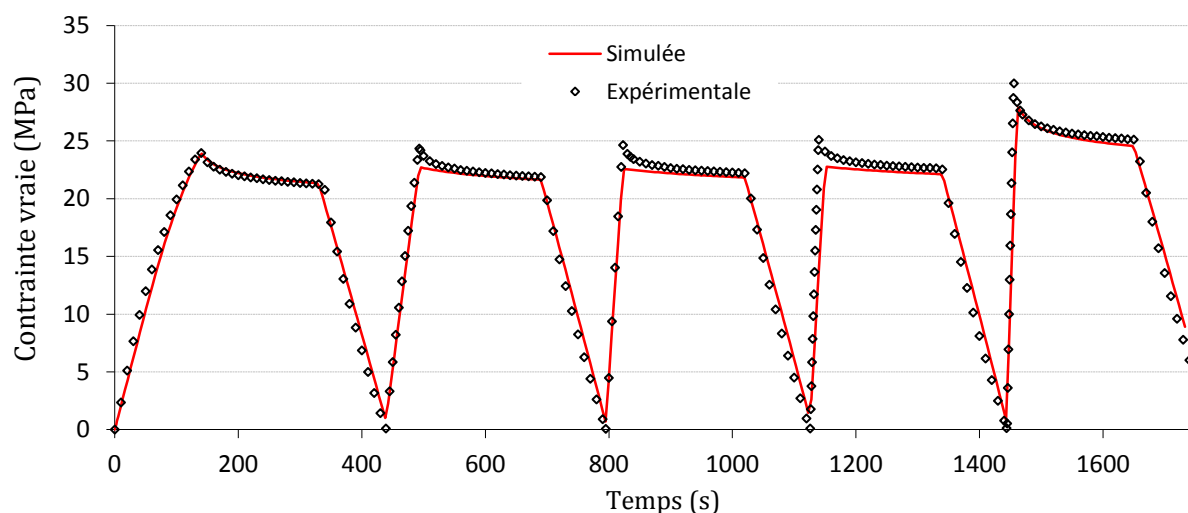


Figure 28 : Contrainte vraie (simulée et mesurée expérimentalement) en fonction du temps, lors de l'essai de chargement/relaxation/déchargement, pour une température de 50°C et une éprouvette fabriquée dans la direction Z

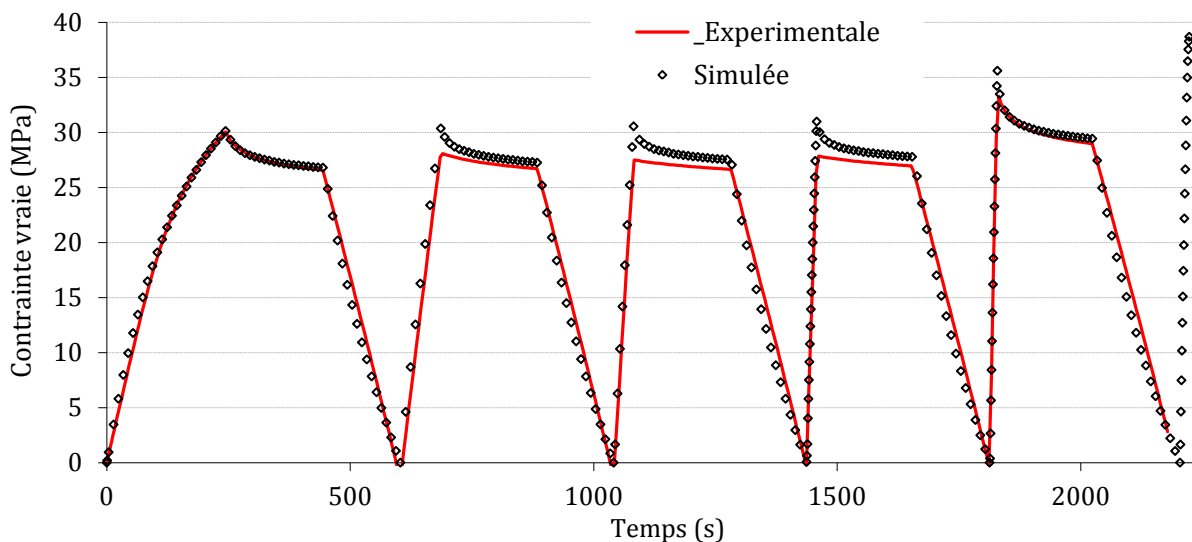


Figure 29 : Contrainte vraie (simulée et mesurée expérimentalement) en fonction du temps, lors de l'essai de chargement/relaxation/déchargement, pour une température de 50 °C et une éprouvette fabriquée dans le plan XY

Les simulations obtenues pour des sollicitations en chargement/relaxation/déchargement cycliques non alternées à 50 °C aboutissent à une loi de comportement isotrope avec l'identification suivante, Tableau 4 :

		Chargement/ relaxation/ déchargement à 20 °C	Chargement/ relaxation/ déchargement à 50 °C
Elastique	Young	1000	475
	Poisson	0,39	0,40
Gurson	q1	1,50	1,50
	q2	1,00	1,00
Viscosité - Norton	K	78	45
	n	6,92	7
Ecrouissage isotrope	n	0,34	0,30
	e0	1,00E-04	1,00E-04
	K	68,4	55,0
Anisotropie	hill a	1,16	1
	hill b	1,1	1
	hill c	4	1
	hill d	1	1
	hill e	1	1
	hill f	1	1

Tableau 4 : Identification du modèle de comportement du PA12 fritté laser à partir d'essais de traction, de chargement/déchargement (à partir d'un essai sur éprouvette placée en XY) et d'essais de chargement/relaxation/déchargement

A cette température, située dans la première partie de la plage de transition vitreuse, le module d'Young est divisé par deux et la déformation visco-plastique est près de 40 fois plus importante qu'à température ambiante (pour une contrainte de 20 MPa la déformation viscoplastique suivant la loi de Norton est 42 fois plus importante à 50 qu'à 20 °C). Cette

influence de la température sur les propriétés mécaniques aux environs de la transition vitreuse est bien connue.

L'anisotropie n'apparaît plus car la part des déformations plastique reste faible pour ces essais de chargement/relaxation/déchargement. Il aurait peut être été préférable de solliciter le matériau à des contraintes plus importantes afin d'être sûr de se situer suffisamment dans le domaine plastique.

Ces essais à 50 °C montrent la sensibilité du comportement du PA12 consolidé par laser aux variations de température. Ainsi, une augmentation de 30 °C conduit à un abattement des propriétés mécaniques dans le domaine linéaire (E) d'environ 50 %. Une étude de la robustesse de ces modèles a été poursuivie en investiguant la sensibilité à la vitesse de déformation ([4.1.4](#)).

4.1.3.4 Modélisation de la rupture par un critère de la contrainte maximale

Comme expliqué en introduction de ce chapitre, la loi de comportement GTN permet de modéliser le comportement mécanique jusqu'à la rupture. Mais, dans le cadre de cette thèse, cette identification de la rupture n'a pas été effectuée. Néanmoins, il est possible de rajouter un critère de rupture lors du dépouillement du calcul.

Le critère le plus simple est choisi, c'est le critère de la contrainte maximale. Il suffit alors de définir un ensemble de valeur maximale admissible de la contrainte en fonction de la direction de sollicitation. Si cette contrainte est dépassée pour une direction donnée, il y a rupture du matériau.

On mesure expérimentalement ce critère à l'aide des essais de traction à 8.10^{-4} s^{-1} pour trois directions données, à savoir la direction de fabrication Z, le plan XY et à 45° par rapport à la direction de fabrication :

- **47,5 MPa** dans le **plan XY** à +/- 2% c'est-à-dire entre 46,5 et 48,5 MPa
- **33,5 MPa** dans la **direction Z** à +/- 3% c'est-à-dire entre 32,5 et 34,5 MPa
- **36,5 MPa à 45°** par rapport à la direction Z à +/- 3% c'est-à-dire entre 35,5 et 37,5 MPa

Ce critère ne sera pas rajouté explicitement dans les modèles de comportement mais sera utilisé lors de l'étape de *post-processing*, c'est-à-dire l'étape de dépouillement des résultats des calculs.

4.1.4 Limites des modèles de comportement établis

Un modèle de comportement a été identifié à partir d'essais d'érouissage, de relaxation, de déchargements cycliques non alternés sur des éprouvettes lisses. Comme il a été stipulé dans le premier chapitre, une loi de comportement en mécanique possède des limites physiques et ne permet pas de décrire complètement le comportement du matériau (température [4.1.3.3](#), triaxialité, vitesse de déformation, sollicitations en fatigue, en fluage, etc.). Dans ce paragraphe,

les limites du modèle établi à température ambiante seront investiguées, et notamment en terme de vitesse de déformation.

Il est possible que les structures industrielles construites à partir de PA12 consolidé par laser soient soumises à des contraintes en fluage, c'est-à-dire qu'elles doivent supporter un effort constant qui dure dans le temps. Afin de simuler cette sollicitation expérimentalement une contrainte est appliquée à une éprouvette et la déformation résultante est mesurée sur de longues périodes comparativement aux essais mécaniques statiques. Un essai mécanique d'écroutissage dure quelques dizaines de secondes, les essais de fluage peuvent durer plusieurs semaines.

Trois essais de fluage ont été réalisés expérimentalement et simulés à partir des modèles de comportements précédemment établis :

- pour un échelon de contrainte de 15 MPa (en dessous de la limite d'élasticité)
- pour un échelon de contrainte de 20 MPa (juste au dessus de la limite d'élasticité)
- pour un échelon de contrainte de 30 MPa (au milieu du domaine des déformations viscoplastiques)

Ainsi, les vitesses de déformation observées sont d'environ 10^{-7} à 10^{-8} s^{-1} , Figure 30, soit de 10 000 à 100 000 fois plus faibles que les vitesses appliquées pour les essais d'écroutissage. De même, la durée de sollicitation, qui est de l'ordre de quelques minutes pour un essai d'écroutissage et jusqu'à 30 minutes pour un essai de chargement/relaxation/déchargement, est de 3 à 7 jours pour les essais de fluage, Figure 30, 31 et 32 :

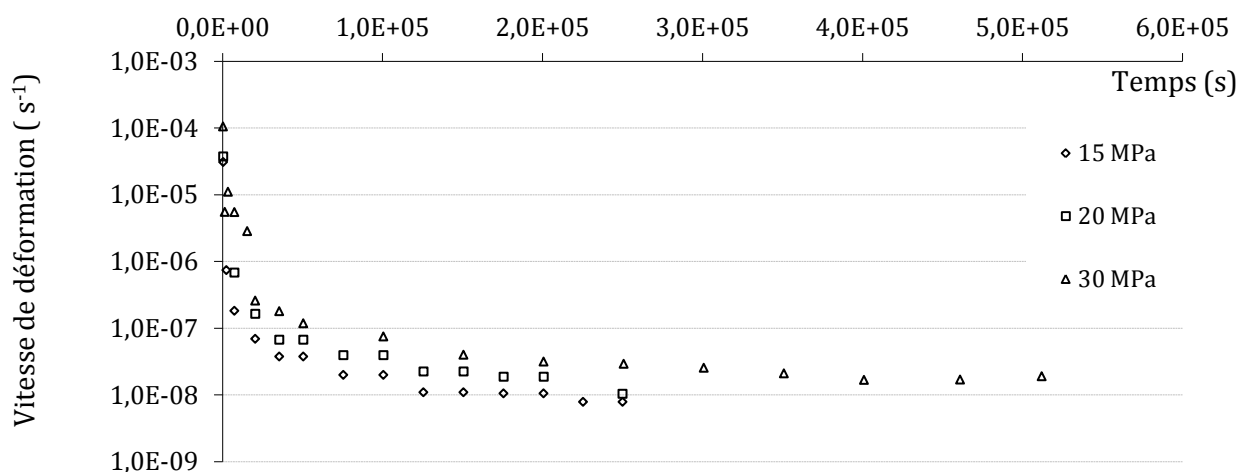


Figure 30 : Vitesse de déformation mesurée lors des essais de fluage pour des contraintes imposées de 15, 20 et 30 MPa

La comparaison entre le comportement simulé à l'aide du modèle établi par les essais de chargement/relaxation/déchargement et celui mesuré expérimentalement peut être observée sur la Figure 31 :

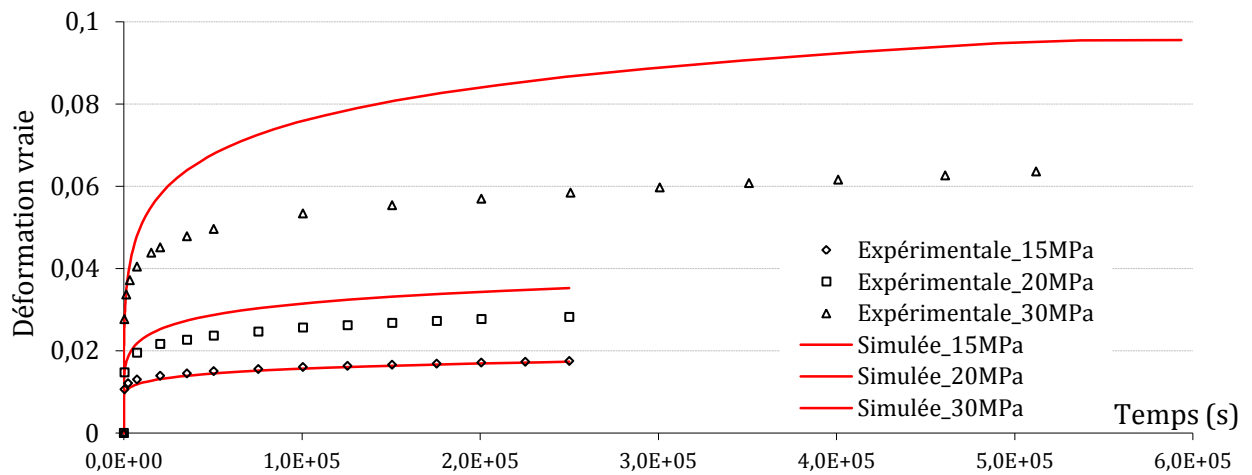


Figure 31 : Déformation mesurée et simulée lors des essais de fluage pour des contraintes imposées de 15, 20 et 30 MPa

On constate que le modèle de comportement convient parfaitement pour l'essai de fluage à 15 MPa, soit en dessous de la limite d'élasticité. Pour une contrainte en fluage de 20 MPa, la différence entre la réponse expérimentale et simulée est de 25 % ; pour une contrainte en fluage de 30 MPa, cette différence atteint 50 %. Le modèle GTN établi n'est donc pas adapté pour simuler à la fois un comportement à faible vitesse de déformation (fluage) et à la fois un comportement lors d'essais de chargement en statique. Un modèle de Lemaitre [11] convient parfaitement lors de la sollicitation en fluage du PA12 consolidé par laser, Figure 32 :

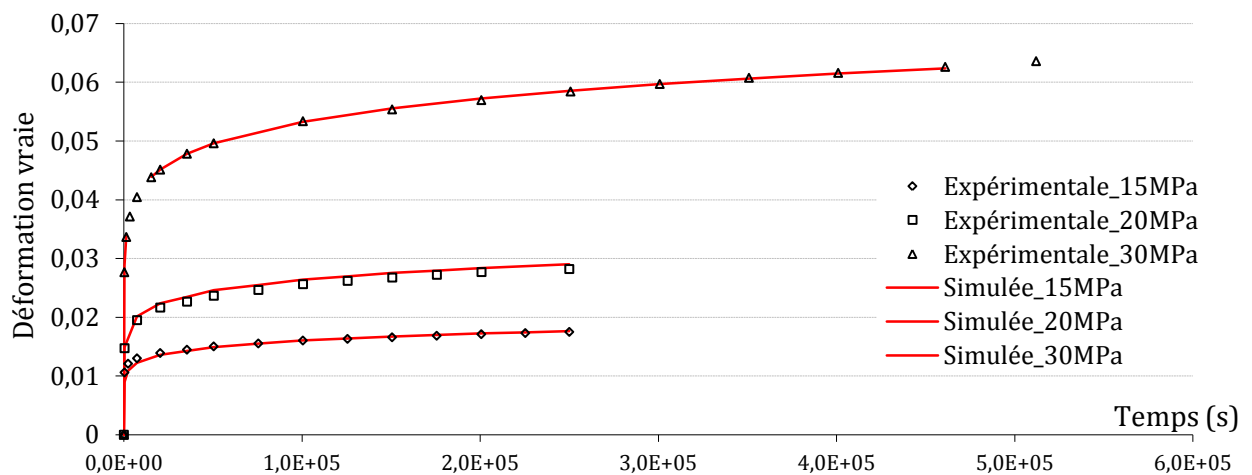


Figure 32 : Déformation mesurée et simulée avec une loi de Lemaitre lors des essais de fluage pour des contraintes imposées de 15, 20 et 30 MPa à une éprouvette fabriquée à 45° par rapport à Z

Il serait intéressant de vérifier la robustesse de ce modèle à la variation du taux de triaxialité des contraintes à partir d'essais sur des éprouvettes entaillées avec différents rayons de courbure par exemple. En effet, une structure réelle n'est jamais soumise à de la traction pure.

4.1.5 Conclusion

Le choix a été fait de décrire les propriétés mécaniques du PA12 consolidé par laser dans son domaine linéaire pour des vitesses de 8.10^{-4} s^{-1} :

$$E = 1680 \text{ MPa avec un écart-type de } 70 \text{ MPa}$$

$$\nu = 0,39 \pm 0,1$$

Ce modèle de comportement linéaire et réversible, valable jusqu'à des contraintes de 15 MPa, a l'avantage d'être compatible avec tous les progiciels de simulation numérique en mécanique. De plus, il permet d'effectuer rapidement des calculs de pré-dimensionnement et d'optimisation topologique.

L'accent a ensuite été mis sur le développement de modèles de comportement en traction pour des sollicitations à complexité croissante, Tableau 5 :

		Traction	Chargement/ relaxation/ déchargement à 20°C	Chargement/ relaxation/ déchargement à 50°C
Elastique	Young	1361	1000	475
	Poisson	0,39	0,39	0,40
Gurson	q1	1,50	1,50	1,50
	q2	1,00	1,00	1,00
Viscosité - Norton	K	78	78	45
	n	6,92	6,92	7
Ecrouissage isotrope	n	0,41	0,34	0,30
	e0	6,20E-05	1,00E-04	1,00E-04
	K	64,0	68,4	55,0
Anisotropie	hill a		1,16	1
	hill b		1,1	1
	hill c		4	1
	hill d		1	1
	hill e		1	1
	hill f		1	1

Tableau 5 : Identification du modèle de comportement du PA12 fritté laser à partir d'essais de traction, de chargement/déchargement (à partir d'un essai sur éprouvette placée en XY) et d'essais de chargement/relaxation/déchargement

Le choix de ces sollicitations s'est fait à la lumière des applications visées et du comportement de la matière, notamment l'absence d'une striction importante même à la rupture. C'est pour cela que le comportement à 50 °C a aussi été investigué.

Il est maintenant possible d'étendre ces modèles aux sollicitations en compression, avec des taux de triaxialité importants ou encore à des températures plus basses/hautes.

La prochaine étape, après l'établissement d'un modèle de comportement, est la validation de ce modèle, c'est-à-dire vérifier qu'il permet d'effectuer des calculs prédictifs. L'une des possibilités est de solliciter une éprouvette de traction avec des vitesses ou à des températures différentes de celles qui ont précédemment été utilisées lors de l'identification.

Le choix qui a été fait est de valider le modèle de comportement en traction sur une structure réelle aérospatiale. L'avantage est de pouvoir, lors d'un même essai, se confronter à des taux de triaxialité et à des vitesses de sollicitations inhomogènes. En changeant la géométrie de l'éprouvette testée nous éprouvons en même temps la robustesse du procédé pour des dimensions fabriquées différentes.

Pour réaliser cette validation, la résistance mécanique de cette structure est simulée par la technique des éléments finis. Dans un deuxième temps, cette pièce est fabriquée par *SLS*, équipée de capteurs et placée dans une machine d'essais mécaniques.

4.2 Validation d'un modèle de comportement

Des modèles de comportement ont été établis dans la première partie de ce chapitre. Ces modèles ont été identifiés à partir d'essais élémentaires sur éprouvettes lisses. Néanmoins, leur finalité est d'être utilisés pour la prédiction de la tenue mécanique de structures réelles. C'est pourquoi, dans cette deuxième partie, la validité de la prédiction du comportement mécanique d'une structure en PA12 frittée par laser a été démontrée. Pour ce faire, une simulation numérique en mécanique a été effectuée par la méthode des éléments finis (MEF) et les résultats ont été comparés à un essai réel. Cette simulation suit volontairement une approche simple de la MEF.

La méthode des éléments finis est présentée dans une brève introduction. Les raisons du choix de la structure sont ensuite présentées, ainsi que la simulation numérique du problème (discrétisation, conditions aux limites et déroulement du calcul). Les deux essais, numérique puis réel, sont enfin réalisés et comparés.

4.2.1 Introduction à la méthode des éléments finis

La mécanique des milieux continus permet d'écrire, par des équations aux dérivées partielles, des problèmes de résistance des matériaux. Il est possible de résoudre analytiquement ces problèmes pour des géométries et des sollicitations très simples : flexion d'une poutre, traction d'un barreau, *etc.* Mais afin de traiter les cas plus complexes, n'ayant pas de solution analytique connue, la méthode des éléments finis les transforme en systèmes d'équations pouvant être résolus par des progiciels de calculs (ZeBulon® dans notre cas).

La première étape de cette méthode est de discrétiser le milieu continu considéré (dans notre cas, c'est la pièce fabriquée par SLS). S'ensuit l'écriture des conditions aux limites, cette étape est celle pouvant générer d'importants écarts entre la solution réelle et la solution numérique. Nous y apporterons donc un soin particulier. Les systèmes d'équations sont ensuite résolus et les résultats dépouillés.

4.2.2 Choix d'une structure

Plusieurs géométries ont été envisagées afin de vérifier la validité des modèles de comportement précédemment établis. La première est une cuve mise sous pression. Cette cuve possède une paroi fine comparativement à son diamètre, $e/r \ll 1$ (avec r le rayon et e l'épaisseur de la peau et en pratique $e/r = 40$).

La mise sous pression du réservoir permet d'obtenir des contraintes bi-axiales au milieu de l'éprouvette d'essai. Il est ainsi possible de tester la loi de comportement non pas par un chargement uniaxial (comme dans le cas de son établissement) mais avec un chargement bi-axial. De ce fait, la sensibilité du matériau à la triaxialité des contraintes, ζ , est en partie évaluée. Des réservoirs ont ainsi été fabriqués et testés.

Une difficulté, apparue lors de la phase d'essai, est qu'à partir d'une certaine pression la paroi du réservoir fuit. Ces fuites gênent le pilotage de l'essai car le débit des pompes, qui mettent la structure sous pression, n'est plus suffisant. Un autre point important est de s'assurer que la zone utile de l'éprouvette se trouve bien au centre du réservoir et non pas à l'intérieur des parties hémisphériques. Pour cela il est nécessaire que l'épaisseur de la cuve à ses extrémités soit supérieure à l'épaisseur en son milieu. Ce point n'avait pas été suffisamment pris en compte et la rupture se produit aux bords de la zone utile, Figure 33 à droite :

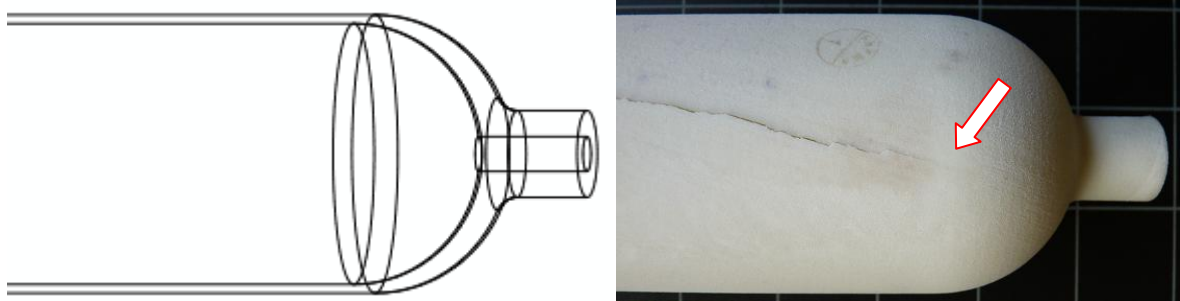


Figure 33 : Géométrie et photographie d'un réservoir après rupture par mise sous pression (la zone d'amorce de la rupture est indiquée par la flèche rouge)

Le travail de validation s'est finalement appuyé sur une structure aérospatiale, Figure 34 :

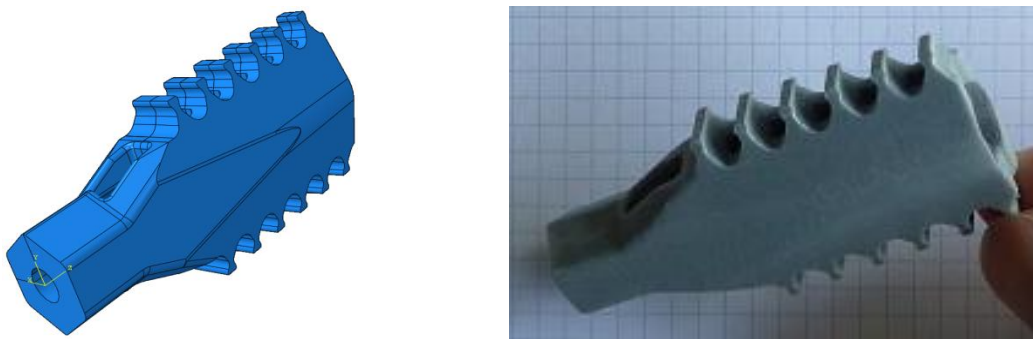


Figure 34 : Géométrie et photographie de la structure choisie

Cette structure a le double avantage d'être une pièce réelle et d'afficher un taux de triaxialité des contraintes dans les parties fortement chargées différent de 0,33. Ce qui veut dire que la matière est localement soumise à une contrainte différente de la traction pure. Dans ce cas précis, le taux de triaxialité s'élève en moyenne à 0,83 à l'endroit de la fixation de la structure et à 0,53 aux deux zones les plus fortement sollicitées. Pour indication un taux de triaxialité de 0,33 correspond à un essai de traction sur éprouvette lisse et un taux de 0,66 correspond à un essai biaxial.

Afin d'augmenter la tenue mécanique de la structure, la pièce a été orientée sur la tranche dans le bac de fabrication.

4.2.3 Cas de chargement et discrétisation de la géométrie

Afin de vérifier la tenue mécanique de la pièce ainsi que la simulation numérique, un cas de chargement a été choisi théoriquement, appliqué expérimentalement et simulé numériquement. La majorité des erreurs de la simulation numérique provient de cette étape de modélisation des conditions réelles aux limites. Un soin particulier y a donc été apporté.

4.2.3.1 Sollicitations théoriques

Le choix de la sollicitation s'est porté sur le cas le plus critique : un encastrement à la base de la structure et la mise en flexion à partir d'une extrémité, Figure 35 :

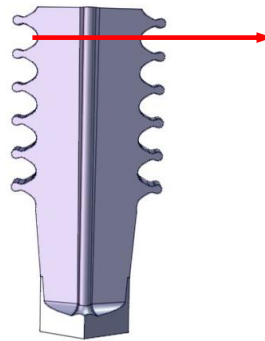


Figure 35 : Schéma de la flexion de la structure

La vitesse de flexion choisie est de $6,0 \text{ mm.min}^{-1}$ à son endroit d'application. Cette sollicitation a ensuite été réalisée expérimentalement.

4.2.3.2 Conditions aux limites expérimentales

Afin de pouvoir réaliser l'encastrement de la structure, une solution boulonnée (vis + rondelle + écrou) a été choisie, Figure 36 :

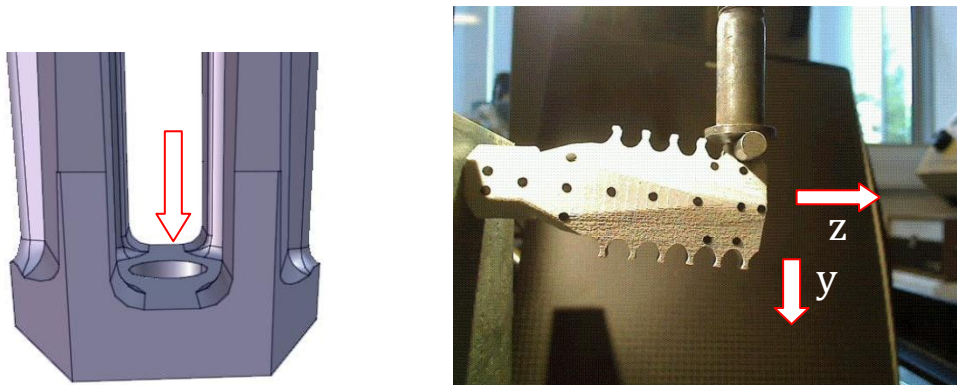


Figure 36 : Emplacement de la rondelle et de la tête de la vis indiqué par une flèche rouge à gauche et photographie de l'essai réel à droite

En ce qui concerne l'application du déplacement, un cylindre en acier est inséré et un déplacement vertical (dans la direction y) lui est appliqué à l'aide d'une surface plane fixée à un mors d'une machine de traction, Figure 37 :

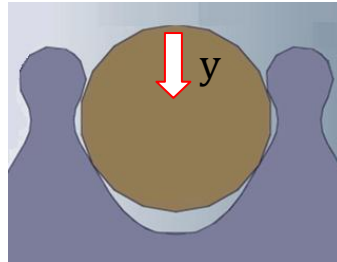


Figure 37 : Application de l'effort

Afin d'éviter tout contact de la surface plane avec le rebord de la pièce, ce rebord est légèrement rabaissé. Il s'agit maintenant de modéliser ce problème.

4.2.3.3 Modélisation numérique du problème

La simulation numérique du problème passe par deux étapes clés : la modélisation des conditions aux limites (potentiellement génératrice d'écart important avec l'essai réel) et le maillage de la pièce.

Conditions aux limites

L'idée première a été de vouloir simplifier le déplacement vertical du cylindre à l'application d'un déplacement aux deux droites de contact entre le tube et le support à l'instant $t = 0$ s (début de l'application du déplacement), Figure 38 :

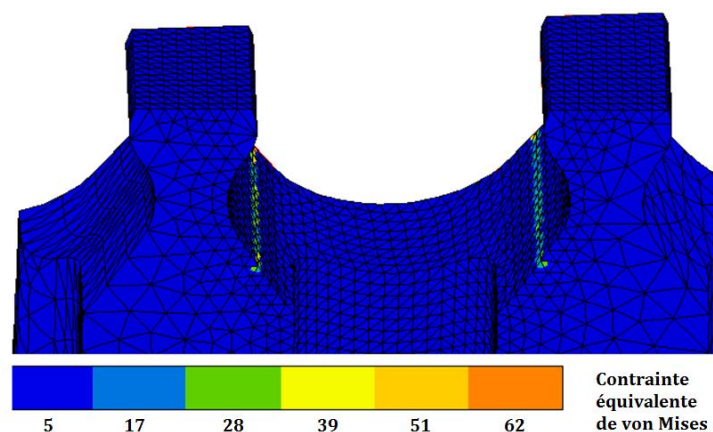


Figure 38 : Concentration de contraintes à l'endroit du chargement (les contraintes affichées sont les contraintes équivalentes de von Mises)

Cette solution simple pose deux problèmes majeurs. Le premier est que l'application, suivant l'axe y d'un déplacement durant toute la durée de l'essai ne permet pas de prendre en compte le déplacement suivant l'axe z de l'extrémité du support lors de sa flexion. En effet, la structure subit une flexion et le cylindre servant à transmettre le déplacement suivant l'axe y se déplace aussi suivant l'axe z .

De plus, ce chargement conduit à surestimer le champ de contraintes à l'endroit du contact entre la pièce et le cylindre. Le contact réel ne peut se limiter strictement à deux droites compte tenu de la souplesse de la pièce en PA12.

Le choix qui est fait pour simuler le chargement est de modéliser le cylindre en acier par un demi-tube de grande rigidité par rapport au PA12, de même que le contact entre le demi-tube et la structure est modélisé par un contact parfait avec un coefficient de frottement nul, Figure 39 :

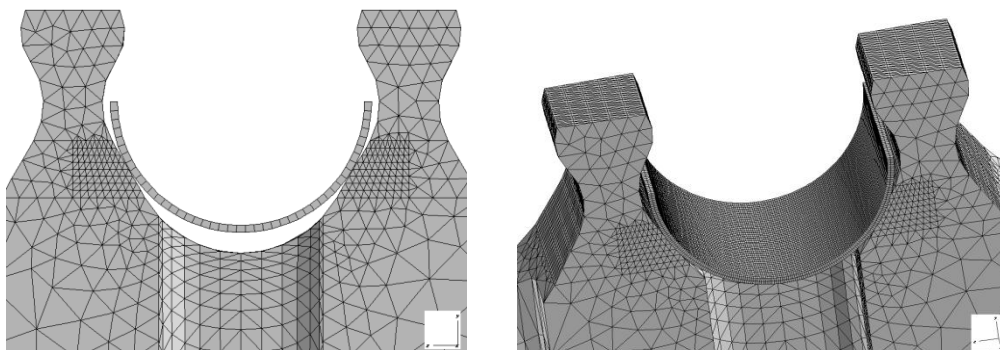


Figure 39 : Maillage par éléments finis de la surface du cylindre et du support

La condition aux limites appliquée au tube pendant l'essai est un déplacement suivant l'axe y de -0.1 mm.s^{-1} , soit -6.0 mm.min^{-1} . Le tube est libre suivant l'axe z, il peut donc suivre le déplacement de l'extrémité du support. Ces conditions aux limites permettent d'être très représentatif du chargement réel et permet d'éviter de surestimer les concentrations de contraintes à l'endroit du contact, Figure 40 :

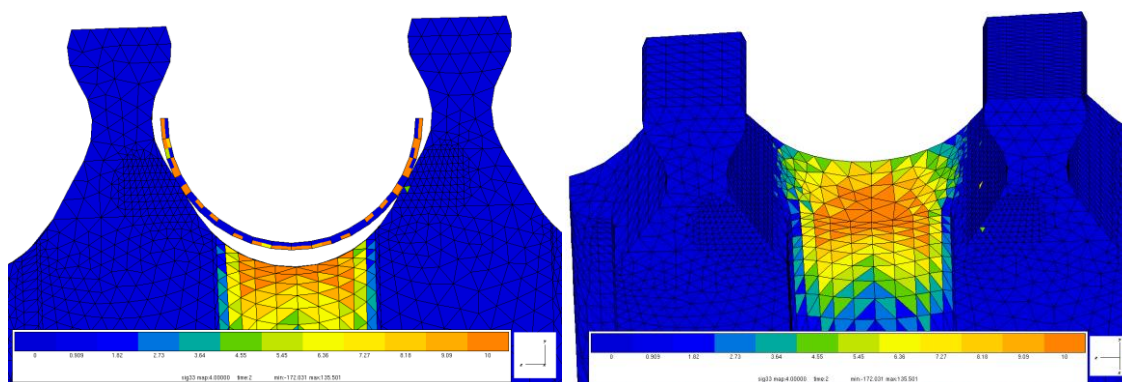


Figure 40 : Localisation des contraintes à l'endroit du chargement

Un premier choix de modélisation du contact entre le cylindre et la structure en PA12 a donc été fait. Une solution équivalente est choisie pour modéliser la fixation boulonnée, Figure 41 :

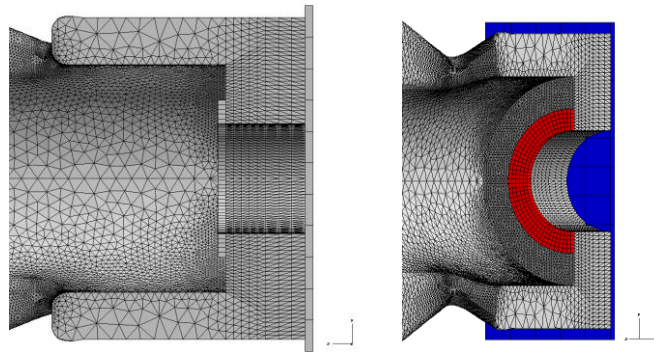


Figure 41 : simulation de la liaison

Les déplacements de la rondelle (en rouge sur la Figure 41) et de la surface du support (en bleu sur la Figure 41) sont ensuite fixés à 0 dans toutes les directions pendant la durée de l'essai (encastrement). Maintenant que les conditions aux limites sont écrites, il est possible de mailler la structure.

Maillage de la structure

Le choix du maillage est important pour deux raisons qui vont guider son dimensionnement. La première est la durée du calcul, plus le nombre de degrés de liberté est important (donc le type d'élément et leur taille) : plus les temps de calcul seront longs. De même, la complexité des lois de comportement établies précédemment augmente fortement les temps de calcul comparativement à des lois élastiques.

Le deuxième impact du maillage est lié à la précision du résultat souhaité. Plus les éléments sont de petites dimensions, plus la solution annoncée par le solveur se rapproche de la solution continue de la MMC. Meilleure est donc la précision du résultat. Cet affinement du maillage est d'autant plus nécessaire que les gradients des contraintes et/ou des déformations sont importants.

Par leur facilité d'emploi, des éléments tétraédriques non linéaires à 10 points d'intégration ont été choisis, Figure 42 :

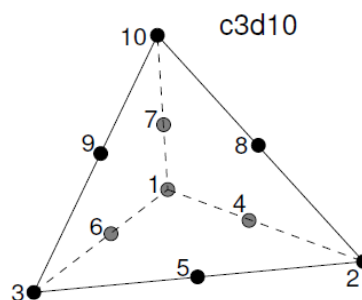


Figure 42 : Élément tétraédrique non linéaire à 10 points d'intégration

Ces éléments sont parmi les plus utilisés car il existe des algorithmes de maillage automatique qui permettent de discrétiser entièrement et rapidement un volume tout en minimisant le nombre d'éléments élançés.

La géométrie du support et l'application des efforts possèdent un plan de symétrie commun, le plan (x,y) passant au milieu de la structure. Il est donc possible de ne mailler que la moitié de la pièce (c'est la seule simplification géométrique qui a été faite). Un premier calcul a été effectué avec une taille d'élément(s) de l'ordre de 0,3 mm (grossier) pour déterminer les zones où les contraintes vont se concentrer. Un deuxième maillage a ensuite été construit pour limiter les

gradients de contrainte entre deux points d'intégration. Il a été choisi dans un premier temps de ne pas réaliser d'étude de convergence sur ce maillage, Figure 43 :

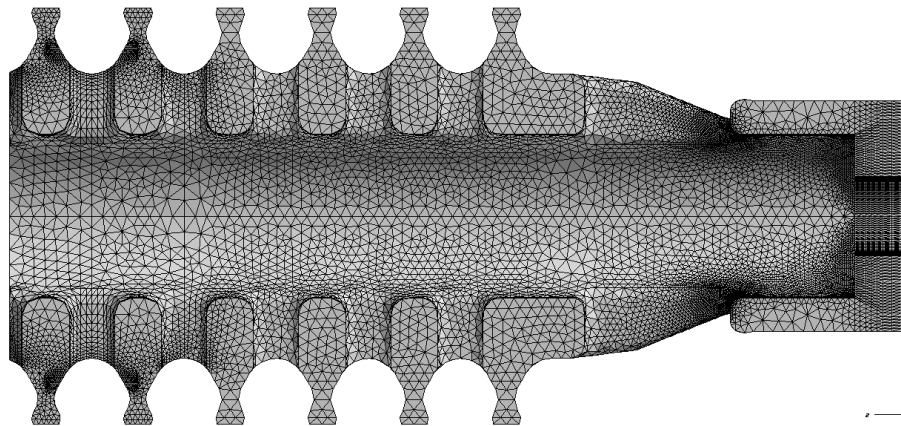


Figure 43 : Maillage de la moitié de la structure testée

Le maillage contient alors 300000 éléments linéaires (10 points d'intégration par élément). Avec cette configuration et l'application d'une loi de comportement telle qu'établie en première partie de ce chapitre, le temps de réalisation du calcul est d'environ 30 h.

4.2.4 Résultats de la simulation numérique

L'algorithme choisi pour la résolution de ce problème est celui de Newton. Le pas de temps est fixé à 1 s et la durée de l'essai à 140 s. La sollicitation est pilotée en déplacement à une vitesse de $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$. Le tube est alors sollicité en flexion sans relaxation ni relâchement de la contrainte, la loi de comportement utilisée est donc la loi de comportement établie pour des essais de tractions monotones ([4.1.5](#))

Afin de visualiser l'état de contrainte de la structure, il est courant de choisir d'afficher les contraintes équivalentes de Von Mises ou de Tresca. La contrainte équivalente de von Mises a l'avantage de prendre en compte les contraintes en traction, compression et cisaillement. L'inconvénient de ces deux contraintes équivalentes est qu'elles ne permettent pas de transcrire la contrainte hydrostatique qui influe sur le comportement mécanique des polymères. En premier lieu et afin d'avoir une vue globale du champ de contraintes, la contrainte équivalente de von Mises est affichée, Figure 44 :

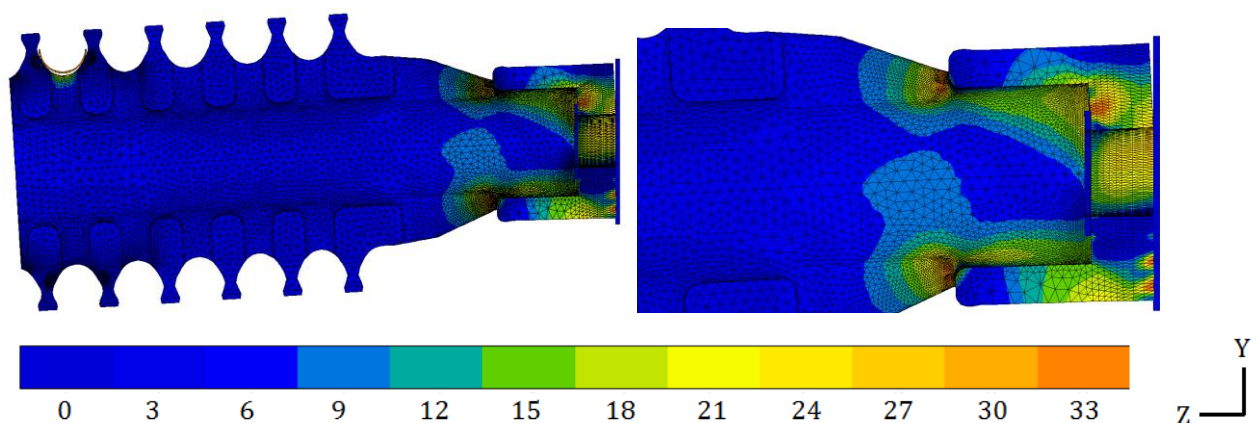


Figure 44 : Cartographie des contraintes équivalentes de von Mises

Quatre zones sont plus fortement sollicitées : la première est l'emplacement du cylindre en acier permettant de transmettre les efforts à la structure, Figure 45, zone 1. La deuxième et la troisième sont les bords du trou présent à la base de la pièce, Figure 45, zone 2 et 3. Ces deux zones affichent des contraintes de Von Mises équivalentes, ce qui s'explique par la quasi-symétrie de la structure et de la sollicitation suivant le plan (x,z) passant au centre de la pièce. Néanmoins, la zone 2 affiche des composantes en traction et la zone 3 des composantes en compression, Tableau 6 :

	Zone 2	Zone 3
Temps (s)	29	24
Déplacement tube (mm)	-2,9	-2,4
Effort appliqué au cylindre (N)	-98	- 84
σ_{11} (Mpa)	+17,3	-16,8
σ_{22} (Mpa)	+11,7	-11,1
σ_{33} (Mpa)	+27,5	-27,4
σ_{12} (Mpa)	+5,40	+5,70
σ_{31} (Mpa)	-16,0	+160
σ_{23} (Mpa)	-8,50	-8,10
Taux de triaxialité	0,53	0,52

Tableau 6 : État de contrainte dans les zones 2 et 4

Ces valeurs de contraintes sont calculées en considérant l'élément le plus sollicité des zones 2 et 3 et plus particulièrement le point d'intégration présentant les contraintes les plus élevées. Ce choix est fait en considérant que la taille de ces éléments est suffisamment faible pour être proche de la solution continue et qu'ils ne se trouvent pas dans une singularité (angle rentrant par exemple), ce qui est le cas à $t = 0$ s et lors de la durée de l'essai.

La zone 4 est l'endroit de contact entre la rondelle et la pièce. Cette zone est sollicitée en compression et à un taux de triaxialité de 0,83, Figure 45 :

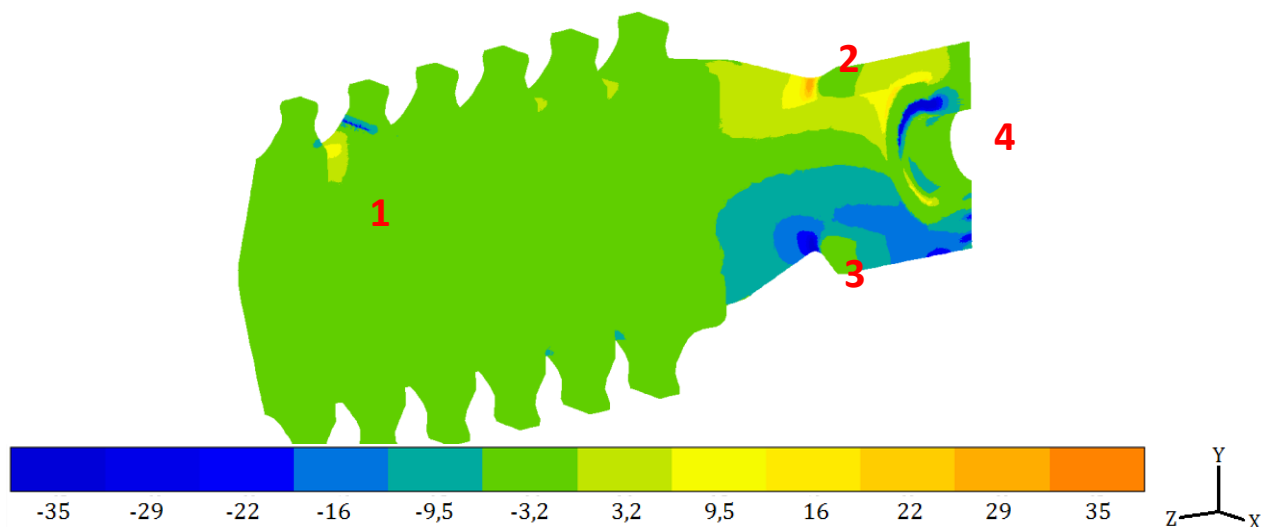


Figure 45 : Cartographie des contraintes suivant l'axe z (le maillage est supprimé pour plus de visibilité)

Un déplacement suivant la direction y et dirigé vers le bas est appliqué au cylindre en acier. Ce cylindre va transmettre des efforts suivant l'axe y à la pièce testée que l'on peut tracer en fonction du temps, Figure 46 :

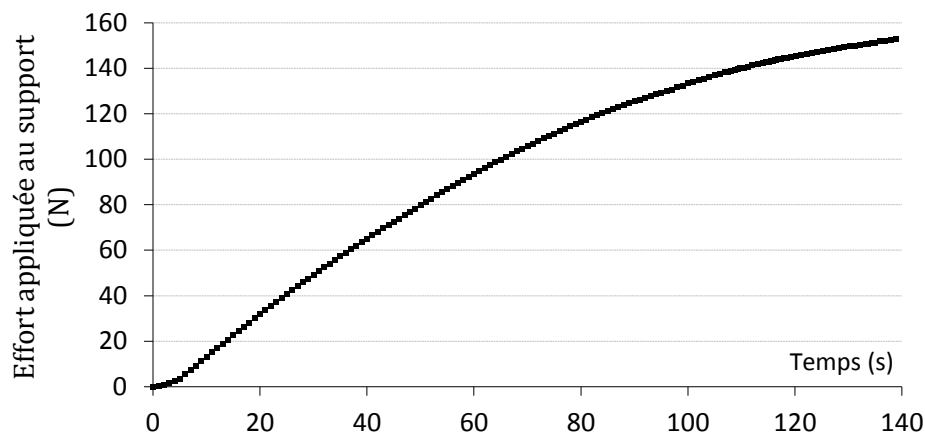


Figure 46 : Courbe de l'effort appliqué au cylindre au cours du chargement de la pièce

La courbe de l'effort appliqué n'augmente pas directement après le début du déplacement du cylindre, mais au bout de seulement quelques seconde. On peut attribuer ce phénomène à la mise sous charge : déformation de la partie directement en contact avec le tube et de la partie sous la rondelle.

Compte tenu de l'intensité des contraintes dans les zones 1, 2, 3 et 4 et d'une moindre résistance du PA12 en traction comparativement à la compression, la rupture de la structure aura lieu préférentiellement dans la zone 2.

De plus, en appliquant le critère de rupture énoncé au paragraphe [4.1.3.4](#) (47,5 MPa dans le plan XY à +/- 2% c'est-à-dire entre 46,5 et 48,5 MPa, 33,5 MPa dans la direction z à +/- 3% c'est-à-dire entre 32,5 et 34,5 MPa, 36,5 MPa à 45° par rapport à la direction z à +/- 3% c'est-à-dire entre 35,5 et 37,5 MPa), il est possible de déterminer deux temps entre lesquels la rupture se produit.

Ainsi l'analyse des résultats indique que la rupture se produit dans la direction Z de la pièce qui est une direction parallèle aux couches de poudre consolidée (XY du matériau). Le positionnement de la pièce dans le bac de fabrication a donc favorisé une meilleure tenue mécanique de la pièce, car la direction la plus sollicitée se trouve être la direction affichant les meilleures propriétés mécaniques.

À $t = 89$ s, la première contrainte supérieure à 47,5 MPa est atteinte pour un point d'intégration. À cette même itération, trois éléments ont plus de 50 % de leurs points d'intégration affichant des contraintes supérieures à 47,5 MPa dans le plan XY (parallèle aux couches de poudre consolidée).

À $t = 114$ s, tous les points d'intégration d'un même élément affichent une contrainte dans la le plan XY supérieure à 47,5 MPa.

Il faut savoir que la taille des éléments finis concernés est de l'ordre du centième de mm^3 . Il est difficile de prédire l'évolution macroscopique de la structure lorsque la fissure va apparaître. C'est-à-dire lorsque localement la contrainte sera suffisante pour rompre la matière. Certains matériaux ne résiste que très peu à la propagation de fissure (comportement fragile) et d'autres adoptent un comportement ductile.

Afin d'aborder ce problème il est possible de s'appuyer sur les concepts de la mécanique de la rupture. Les observations réalisées pour cette étude en ce qui concerne la mécanique de la rupture sont superficielles mais permettent de dégager deux tendances très nettes du PA12 consolidé par laser. Lors d'une sollicitation en mode 1 et dans le cas d'une fissure qui se propage dans le sens des couches consolidées, le matériau adopte un comportement fragile et la fissure se propage très rapidement. Dans le cas opposé, lors d'une sollicitation en mode 1 et dans le cas où la fissure se propage dans la direction de fabrication, le matériau est ductile et la fissure se propage lentement. Afin de démontrer ces propriétés deux éprouvettes ont été fabriquées, la première avec une entaille dans une direction parallèle aux couches consolidées et la deuxième avec une entaille dans le sens de fabrication, Figure 47 :

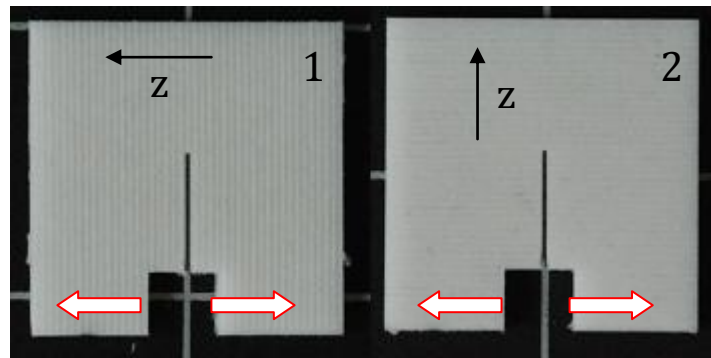


Figure 47 : Photographie des éprouvettes (les flèches rouges représente l'effort qui est appliqué aux plaques)

Un mouchetis est déposé sur la surface des éprouvettes, une caméra observe le fond de la pré-entaille et un effort est appliqué afin d'ouvrir l'entaille. Dans le cas de l'éprouvette 1, la fissure se propage très rapidement et il n'est pas possible d'observer sa propagation, le comportement est fragile, Figure 48 :

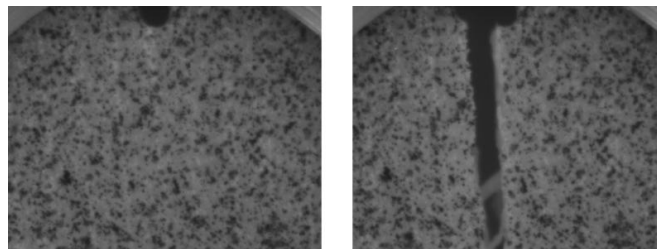


Figure 48 : Apparition d'une fissure dans la direction parallèle aux couches consolidées (XY) pour un PA12 mis en forme par SLS (l'intervalle entre les deux images correspond à un incrément du chargement)

Dans le cas de l'éprouvette 2, le comportement est ductile et il est possible, entre chaque incrément du chargement, d'observer l'apparition et la propagation de la fissure, Figure 49 :

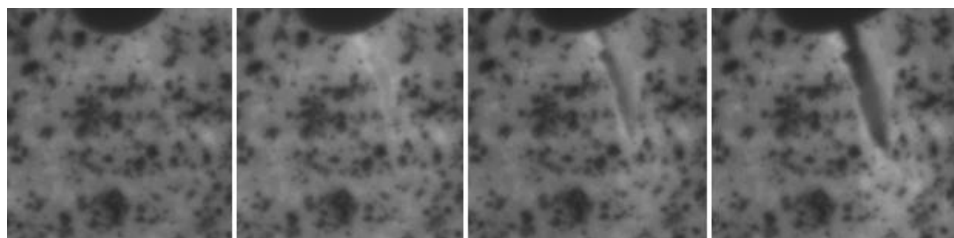


Figure 49 : Zoom sur l'apparition et la propagation d'une fissure dans la direction de fabrication (Z) pour un PA12 mis en forme par SLS (l'intervalle entre les images correspond à un incrément du chargement)

De plus, dans le cas de l'éprouvette 2, la fissure apparaît pour une sollicitation deux fois plus importante que la sollicitation à la rupture de l'éprouvette 1. Ces résultats sont les préliminaires d'une étude plus approfondie sur la propagation de fissures en statique dans les matériaux consolidés par laser et ils permettent de dégager ces deux tendances.

Pour en revenir à l'estimation de la rupture, il est maintenant possible de dire que microscopiquement la structure subira l'apparition d'une fissure aux environs de 89 s. Pour résumer ces données, Tableau 7 :

	Temps (s)	Effort (N)
Mise sous charge	0 à 3	0
Rupture	> 89	125

Tableau 7 : Bilan de la modélisation

Les propriétés de tenue mécanique, des champs de contraintes et de déformation ont donc été simulées numériquement. Il est maintenant nécessaire de réaliser l'essai sur la structure réelle.

4.2.5 Réalisation de l'essai réel

Dans une première partie, l'essai et les équipements utilisés sont présentés. Les résultats en termes d'efforts et de déformations subis par la pièce sont ensuite dépouillés. Enfin, les champs de déformation en zone 2 sont détaillés car la modélisation numérique indique que la rupture se produit dans cette zone.

4.2.5.1 Présentation du montage d'essai

Les solutions mécaniques choisies afin de pouvoir solliciter la pièce sont détaillées en [4.2.3.2](#). Suite aux essais de simulation numérique, il est décidé de mesurer plus spécifiquement les efforts et les déplacements subis par la pièce suivant l'axe y à l'endroit de la sollicitation. Pour cela, l'essai de flexion est réalisé sur la même machine de traction/compression que celle utilisée pour les essais mécaniques en traction et équipée de la même cellule Kyowa© de 500 daN.

De même, le déplacement de la courbe moyenne de la structure est acquis à l'aide d'une caméra numérique placée devant la structure. Afin de faciliter la mesure des déplacements de cette courbe moyenne, des marqueurs noirs sont placés sur la pièce, Figure 50 :

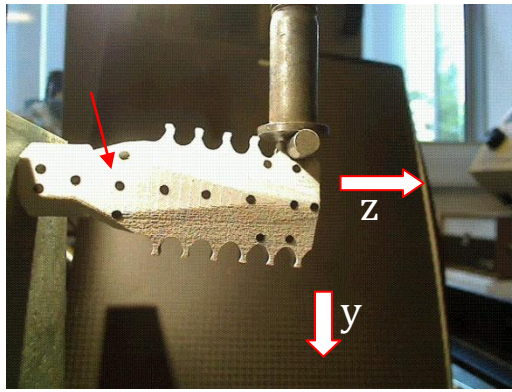


Figure 50 : Photographie acquise par la caméra numérique, un marqueur noir servant à mesurer les déplacements est indiqué par une flèche rouge

Le dépouillement des images ainsi réalisées s'effectue à l'aide du logiciel ImageJ. La longueur de la structure suivant la direction Z est prise comme référence pour la calibration de la mesure des déplacements. Une précision de $\pm 0,4$ mm est obtenue pour situer le centre des marqueurs.

En ce qui concerne les déformations de la zone 2, un appareil photographique équipé d'un objectif macro est focalisé sur cette zone, Figure 51 :



Figure 51 : Photographie de l'équipement et photographie acquise par l'appareil équipé d'un objectif macro

Afin de mesurer le champ de déplacements en deux dimensions de la surface de la pièce lors de sa déformation, la technique de l'intercorrélation d'images est utilisée ainsi que le logiciel CORRELI^{LMT} [12] [13]. Pour ce faire, un mouchetis est réalisé sur la surface supérieure de la pièce.

Une première image est acquise et traitée avec CORRELI^{LMT} version 2007 Q4. La région d'intérêt puis la taille des images sont choisies pour maximiser à la fois la zone d'étude et la précision de la mesure. Pour cela une taille d'image de 32 pixels est choisie, permettant d'obtenir 100 % de zone valide et une précision de l'ordre du pixel, Figure 52 :

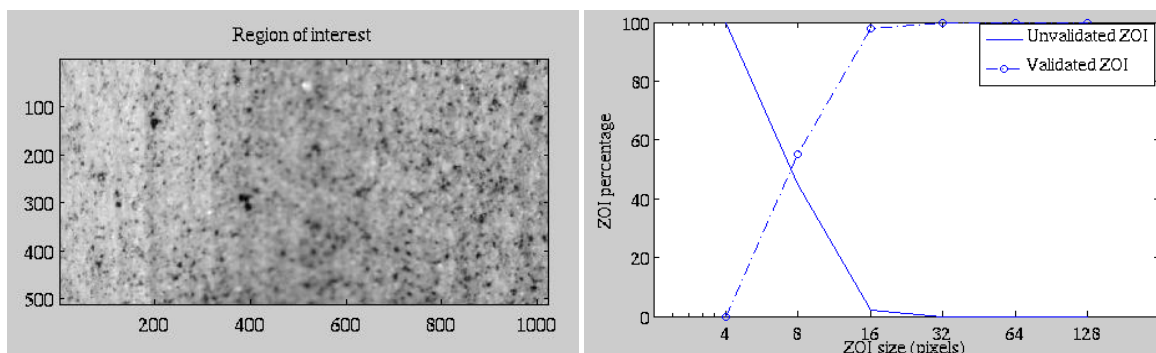


Figure 52 : Image traitée par CORRELI^{LMT} et calcul de la taille des imagettes en lien avec la zone d'intérêt valide

L'incertitude pour cette mesure du champ de déplacement est annoncée par le progiciel comme inférieure à 0,02 pixel, ce qui rend l'incertitude de mesure négligeable comparée aux erreurs engendrées par la mise en place du montage et notamment son orientation par rapport à la surface analysée.

4.2.5.2 Mesure des déplacements et des efforts appliqués au cylindre

La première donnée vérifiée est la vitesse de déplacement de la traverse et la force appliquée à la structure, figure 53 :

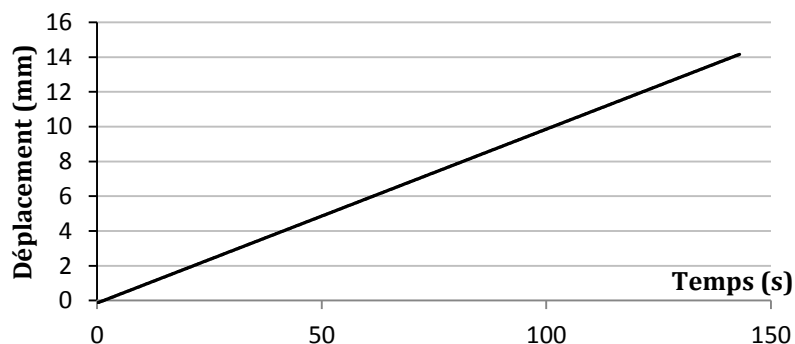


Figure 53 : Courbe de déplacement de la traverse en fonction du temps

La vitesse de descente de la traverse est bien égale à 0,1 mm.s⁻¹. Ce qui est conforme à la vitesse voulue. L'effort appliqué à la traverse est lui aussi relevé, Figure 54 :

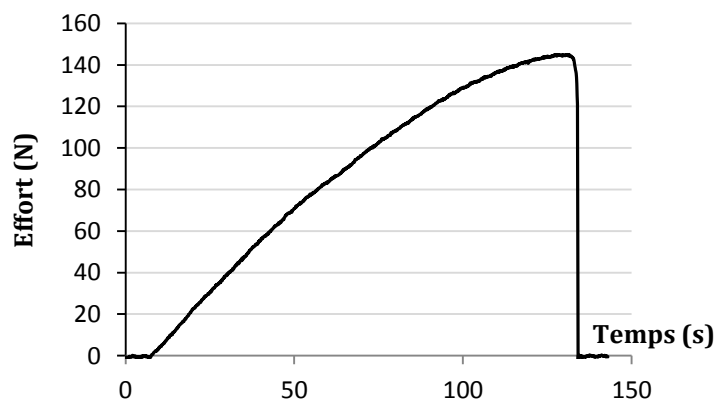


Figure 54 : Courbe de l'effort appliqué par la traverse au cours du temps

Pendant 7,7 secondes, l'effort relevé par le capteur de force est nul. Cet effort nul correspond au temps nécessaire à la mise sous charge de la structure (un phénomène similaire est aussi observé numériquement). La résistance de la structure est ensuite linéaire jusqu'à environ $t = 60$ s. Passé ce temps, la résistance de la structure démontre de la plasticité. Un seuil apparaît à $t = 130,9$ s pour un effort de 145,0 N. La résistance décroît ensuite rapidement et la rupture se produit à $t = 134,1$ s et pour un effort de 121,2 N, Tableau 8 :

	Temps (s)	Effort (N)
Mise sous charge	0 à 7,7	0
Seuil plastique	130,9	145,0
Rupture rapide	134,1	121,2

Tableau 8 : Bilan de la tenue mécanique de la pièce (expérimental)

4.2.5.3 Mesure du déplacement de la courbe moyenne de la structure testée

Comme indiqué précédemment, le déplacement de la courbe moyenne est calculé à l'aide de l'acquisition des images par une caméra numérique, et ce, toutes les 40 s à partir de $t = 0$ s, Figure 55 :

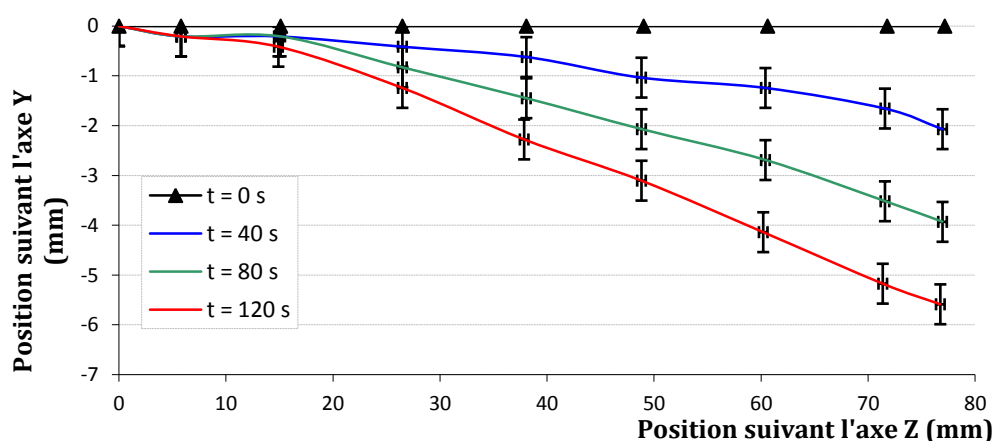


Figure 55 : Déplacement de la courbe moyenne en fonction du temps

La structure fléchit très peu suivant les 20 mm situés sur la partie encastree. De 20 à 75 mm la flexion est quasiment rectiligne. La rupture se produit dans la zone 2, à $t = 134,0$ s et pour un effort de 121,2 N appliqué à la structure, Figure 56 :

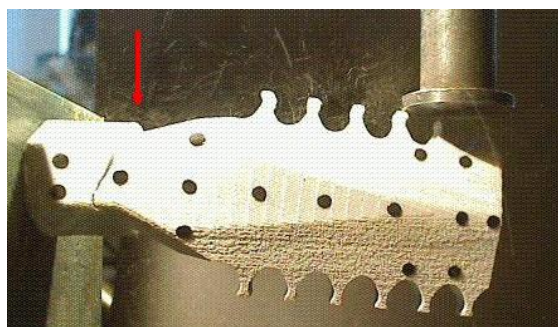


Figure 56 : Photographie de la structure lors de la rupture

4.2.5.5 Observation du champ de déformation à l'endroit de la rupture

Le champ de déformation est calculé suivant l'axe z car c'est l'axe suivant lequel se situe les contraintes les plus importantes et celui où le minimum d'erreurs est commis lors de son calcul (erreurs dues au positionnement de l'appareil photographique par rapport à la surface observée), Figure 57 :

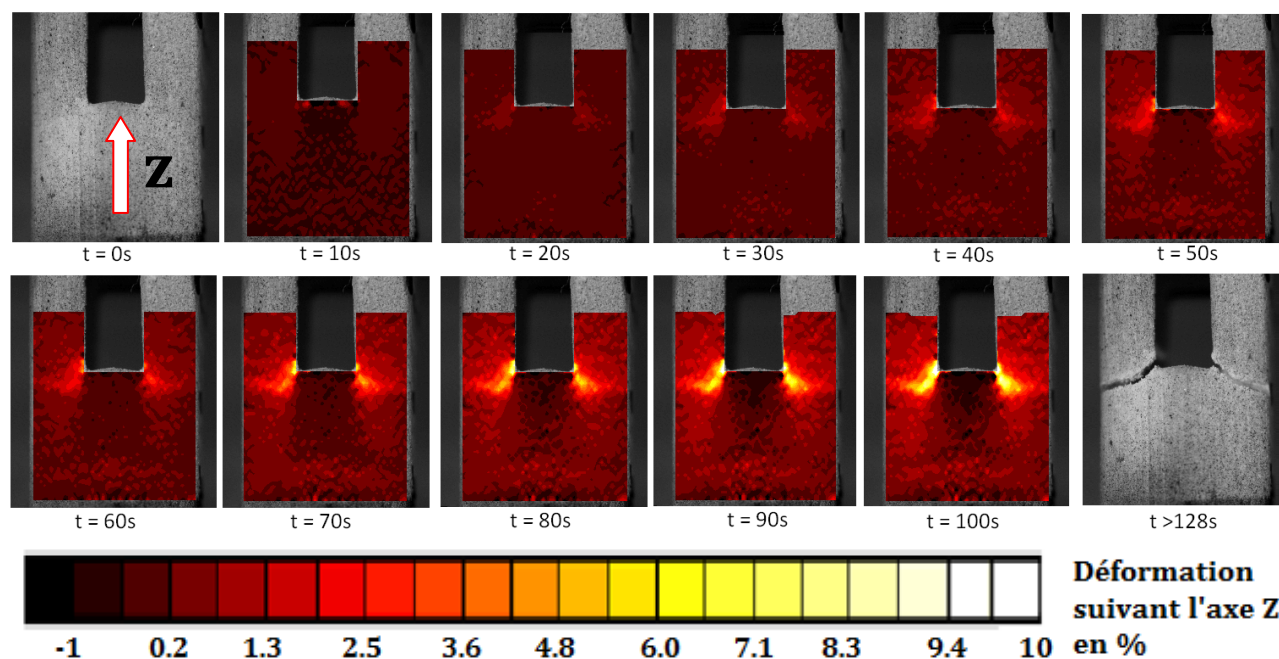


Figure 57 : Évolution du champ des déformations suivant l'axe z calculé à l'aide de CORRELI^{LMT} et affiché pour t = 0 s et jusqu'à la rupture

Une déformation jusqu'à près de 10 % est observable dans l'angle de raccordement. La rupture se produit bien dans la zone 2, aux abords du trou.

4.2.6 Comparaison des résultats issus de la simulation numérique et de l'essai réel

La première comparaison effectuée est celle des données macroscopiques : évolution des efforts et des déplacements lors de l'essai. Pour commencer, comparons l'évolution des efforts, Figure 58 (page suivante).

L'écart des mises sous charge apparaît ici de façon nette : 4,7 secondes séparent la montée de l'effort entre la simulation et l'expérimental (cet écart est conservé afin de mieux se rendre compte de la différence entre les deux résistances mécaniques). Hormis cela, la rigidité de la structure est bien simulée bien que le seuil de plasticité observé expérimentalement n'apparaisse pas lors de la simulation.

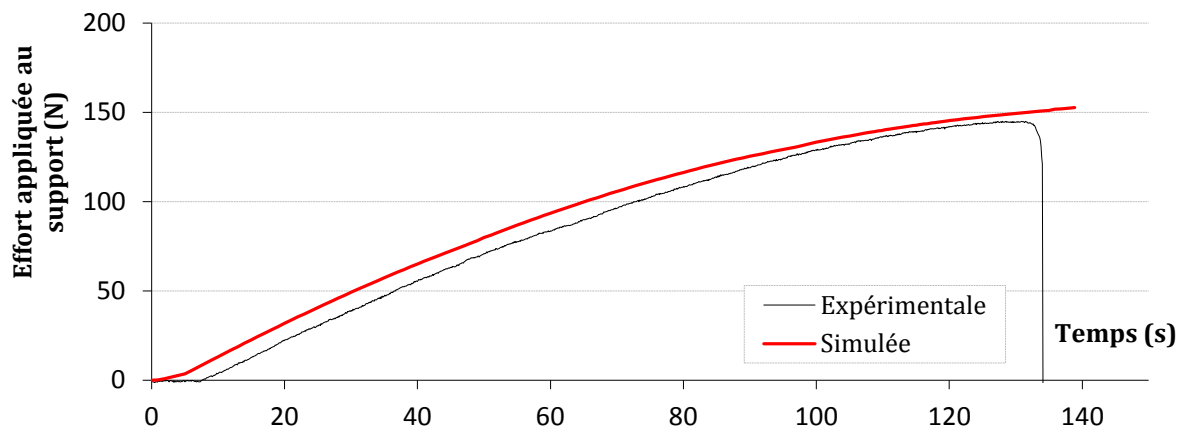


Figure 58 : Courbes des efforts supportés par la structure, données expérimentales et simulées numériquement en fonction du temps

Pour ce qui est de la valeur de la force maximale atteinte, un écart d'environ 15 % est constaté (entre 145 MPa obtenu expérimentalement et 125 MPa par la simulation numérique), Tableau 9 :

	Expérimental		Simulation	
	Temps (s)	Effort (N)	Temps (s)	Effort (N)
Mise sous charge	0 à 7,7	0	0 à 3	0
Seuil plastique	130,9	145,0	Aucun	Aucun
Rupture rapide	134,1	121,2	> 89	125

Tableau 9 : Comparaison des données macroscopiques obtenues expérimentalement et par la simulation numérique

Cet écart peut s'expliquer car comme il l'a été montré, même si une rupture locale apparaît, macroscopiquement la structure conserve sa résistance mécanique. En s'intéressant à l'endroit précis d'apparition de la fissure en zone 2, il est possible d'observer que l'apparition d'une fissure se produit entre 100 et 110 s, soit pour une résistance de la structure comprise entre 129 et 136 N, Figure 59 :

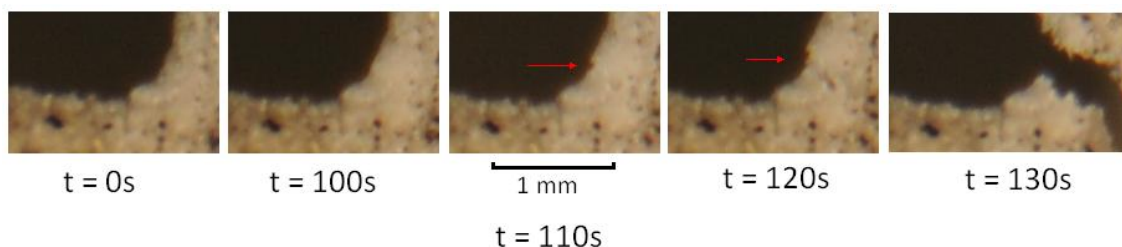


Figure 59 : Photographie de l'apparition d'une fissure entre 100 et 110 s, la fissure est indiquée par une flèche rouge

En ce qui concerne le déplacement de la courbe moyenne de la structure, aucune différence n'apparaît entre les deux expériences. Le maximum de déviation est observée à la toute fin de l'essai, $t = 120$ s, mais reste dans la fourchette des incertitudes de mesure, Figure 60 :

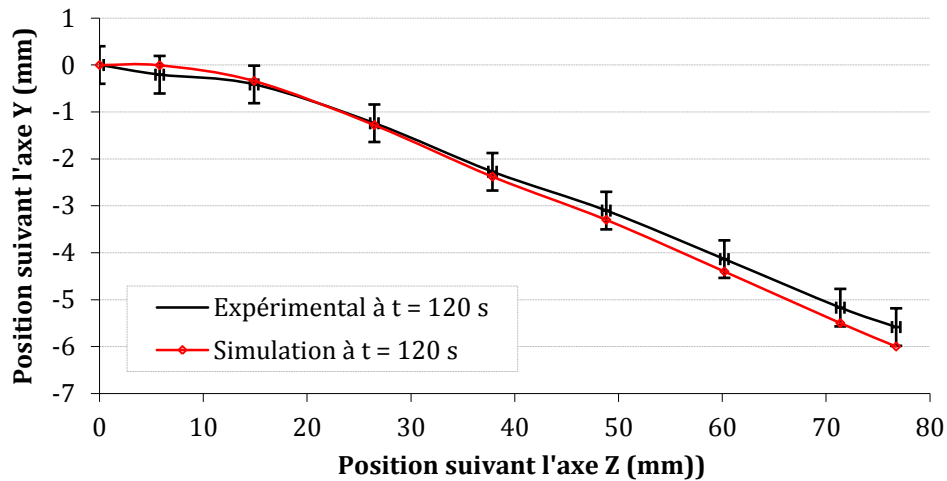


Figure 60 : Courbe moyenne de la structure à t = 120 s mesurées expérimentalement et simulée numériquement

Ces premières données indiquent une très bonne corrélation entre les deux expériences, hormis la prédiction de la ruine de la structure. Les profils des champs de déformation dans la zone 2 confirment cette tendance, Figure 61 :

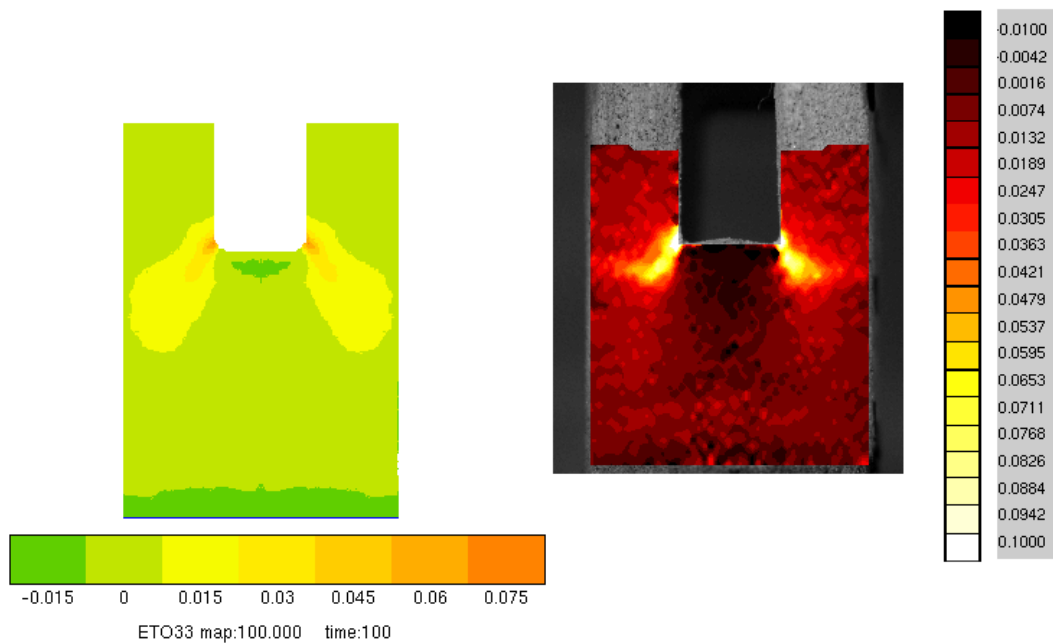


Figure 61 : Champs de déformation en zone 2 à t = 100 s mesurés expérimentalement et simulés numériquement

La simulation numérique restitue bien le champ des déformations dans la direction z.

4.2.7 Conclusion

Pour conclure, il est possible d'affirmer que la loi de comportement établie à l'aide des essais de traction permet de modéliser la tenue mécanique de la structure considérée. Cette

modélisation rend bien compte de la rigidité de la pièce, d'autant plus si les écarts dus à la mise sous charge sont supprimés, Figure 62 :

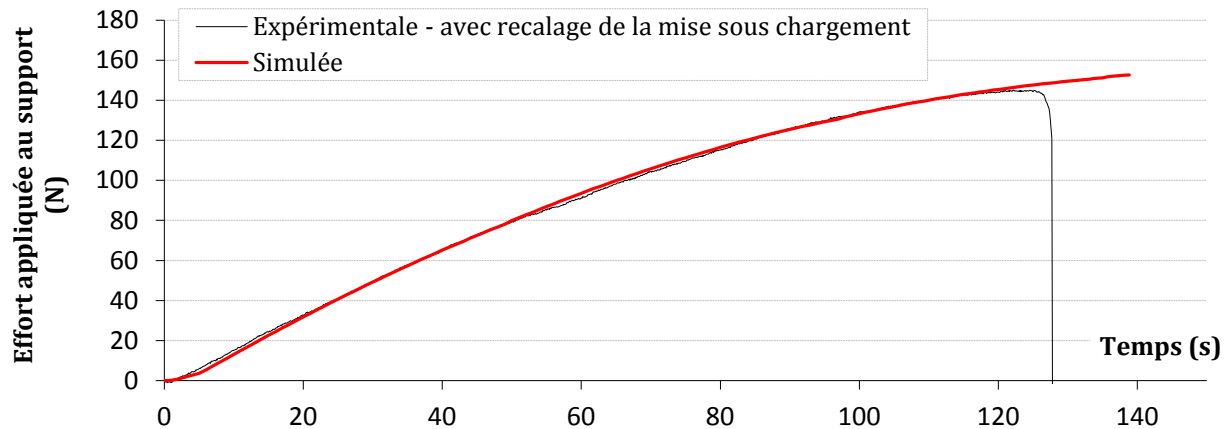


Figure 62 : Tenue mécanique de la pièce, la courbe expérimentale est recalée (4,7 s sont supprimés dans la base de temps afin de supprimer la différence de mise sous chargement entre l'essai réel et la simulation numérique)

Néanmoins, la difficulté de prédire la rupture de la pièce s'est aussi révélée lors de ces essais. Afin de mieux prédire cette rupture une approche plus fine du comportement à la rupture doit être entreprise. Cette approche, dans le cas de dimensionnement de structures aérospatiales ou aéronautiques, ne se justifie que difficilement. Les contraintes subies par les structures sont plutôt du type fluage, fatigue mécanique, fatigue thermique, expositions aux radiations, *etc.*

4.3 Conclusion

Le choix a été fait de décrire les propriétés mécaniques du PA12 consolidé par laser dans son domaine linéaire pour des vitesses de déformation de 8.10^{-4} s^{-1} . Le modèle obtenu est isotrope et peut se résumer par le module d'Young et le coefficient de Poisson :

$$E = 1680 \text{ MPa avec un écart-type de } 70 \text{ MPa et}$$

$$\nu = 0,39 \pm 0,1$$

Ce modèle de comportement linéaire, réversible et isotrope est valable jusqu'à des contraintes d'environ 15-20 MPa. De même, plusieurs modèles de comportement GTN ont été identifiés à partir d'éprouvettes lisses afin de prendre en compte le domaine des déformations plastiques jusqu'à la rupture ([4.1.7](#)). Ainsi, les essais d'identification ont balayé des vitesses de déformation de 4.10^{-4} à $79.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, pour des températures de 20 et 50 °C et ce, jusqu'à la rupture, Tableau 10 :

		Traction	Chargement/ relaxation/ déchargement à 20°C	Chargement/ relaxation/ déchargement à 50°C
Elastique	Young	1361	1000	475
	Poisson	0,39	0,39	0,40
Gurson	q1	1,50	1,50	1,50
	q2	1,00	1,00	1,00
Viscosité - Norton	K	78	78	45
	n	6,92	6,92	7
Ecouissage isotrope	n	0,41	0,34	0,30
	e0	6,20E-05	1,00E-04	1,00E-04
	K	64,0	68,4	55,0
Anisotropie	hill a		1,16	1
	hill b		1,1	1
	hill c		4	1
	hill d		1	1
	hill e		1	1
	hill f		1	1

Tableau 10 : Identification du modèle de comportement du PA12 fritté laser à partir d'essais de traction, de chargement/déchargement (à partir d'un essai sur éprouvette placée en XY) et d'essais de chargement/relaxation/déchargement

Le modèle de comportement choisi rend bien compte des déformations et des contraintes subies par les éprouvettes pour ces différentes sollicitations mais ne permet pas de prendre en compte les variations du volume de la matière. Les modèles établis peuvent donc difficilement être qualifiés d'analytiques ou de semi-empiriques.

Il a été possible, à travers ces différents essais, de montrer la forte sensibilité du comportement du PA12 à la température : pour une contrainte de 20 MPa, la déformation viscoplastique suivant la loi de Norton est 42 fois plus importante à 50 °C qu'à 20 °C. Cette sensibilité pose la question de la pertinence de l'utilisation d'un modèle établi à 20 °C lorsque les applications visées dépassent cette température.

Le modèle GTN établi à partir des essais de chargement en traction monotone a ensuite été validé à partir d'un essai de flexion sur une structure aéronautique fabriquée en PA12 consolidé par laser. Cet essai de flexion monotone a permis de valider cette loi de comportement. Néanmoins, la difficulté de prédire la rupture macroscopique de la pièce s'est aussi révélée lors de ces essais ([4.2.6](#)).

Nous avons pu noter, lors de cette étude, qu'il n'existe pas de difficulté majeure à identifier un modèle de comportement empirique pour une vitesse de déformation, une température donnée, à partir d'éprouvettes lisses ou encore de matériaux non-vieillis, c'est-à-dire n'ayant pas subi de fatigue mécanique ou thermique, de rayonnement UV, d'effet de l'eau, *etc.* En effet, la démarche consiste à une approche mathématisée du problème faisant appel à un nombre plus ou moins important de paramètres. La difficulté majeure réside dans le fait que cet identification s'inscrit dans une démarche globale de dimensionnement et de fabrication d'une structure. Cette structure est amenée à subir des contraintes thermo-mécaniques et physico-chimiques tout le long de son fonctionnement. Il est donc nécessaire de déterminer ces contraintes afin d'adapter au mieux les essais de caractérisation initiaux de la matière et ainsi appréhender le comportement de la structure durant son service :

- traction, cisaillement, compression,
- vitesse de sollicitation,
- température,
- élasticité, plasticité, rupture, propagation de fissure,
- taux de triaxialité,
- fatigue et vieillissement mécanique/thermique/chimique/physique,
- *etc.*

Perspectives

L'essai sur la structure décrite dans la deuxième partie de ce chapitre montre qu'il est possible d'optimiser sa géométrie afin de mieux utiliser les possibilités de la fabrication additive ([4.2.4](#)).

L'optimisation topologique est un moyen très performant de diminuer la masse des pièces tout en assurant une tenue mécanique améliorée, un bon exemple est donné par Matthew Tomlin et Jonathan Meyer, Figure 61 [14] :

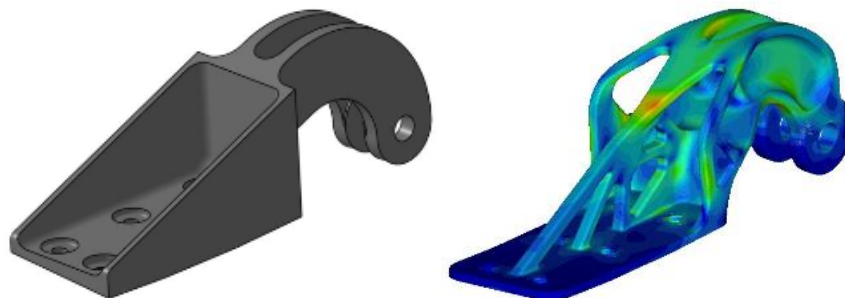


Figure 61 : Géométrie d'une charnière de porte d'Airbus A320 avant et après optimisation topologique (le gain de masse est de 64 %, la réduction de la contrainte maximale à l'intérieur de la pièce atteint plus de 50 %)

Dans le cadre du projet FADIPLAST, plusieurs optimisations topologiques ont été effectuées par les équipes du PEP (Centre technique de la plasturgie et des composites). Ces optimisations ont concernées des structures soumises à des contraintes thermomécaniques.

De par les possibilités qu'offre la fabrication additive, il est très probable qu'un effort important des industriels du domaine de l'aérospatial ou de l'aéronautique se focalise sur l'utilisation des progiciels d'optimisation topologique afin de gagner en productivité et en masse.

4.4 Références bibliographiques du chapitre

- [1] Site internet du GIFAS, <https://www.gifas.asso.fr> et sur www.onera.fr
- [2] Robert Hooke. *Lectures de Potentia Restitutiva, Or of Spring Explaining the Power of Springing Bodies*. Editeur John Martyn, 1678
- [3] Jean-Louis Chaboche, Ahmed Benallal, Rodrigue Desmorat. *Mécanique des matériaux solides - 3ème édition*
- [4] S. Forest. *Mécanique des milieux continus - Ecole des Mines de Paris*. Consulté sur <http://mms2.ensmp.fr>
- [5] L.M. Kachanov. *Time of the rupture process under creep conditions*. In Izv. kad. Nauk. SSR. Otd. Tekh. Nauk, 1958.
- [6] François Sidoroff. *Mécanique des milieux continus*. 1980, dernière version octobre 2010
- [7] G. Boisot, L. Laiarinandrasana, J. Besson, C. Fond, G. Hochstetter. *Experimental investigations and modeling of volume change induced by void growth in polyamide 11, International Journal of Solids and Structures*. Volume 48, Issue 19, 15 September 2011, Pages 2642-2654
- [8] S. Hao, W. Brocks. *The gurson Tvergaard Needleman model for rate and temperature dependent materials with isotropic and kinematic hardening*. Computational Mechanics 20 (1997), 34-40
- [9] L. Laiarinandrasana, J. Besson, M. Lafarge, G. Hochstetter. *Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: Experiments and numerical modelling*. International Journal of Plasticity, 25 (2009), 1301-13024
- [10] Pascale Marceron. *Le rôle des potentiels généralisés en thermodynamique de la relaxation. Application au comportement mécanique des polymères. De la loi locale au calcul de structure*. Directeur de thèse, C. Cnat, Janvier 1999
- [11] Lemaître J., Chaboche J.L.. *Mécanique des matériaux solides*. Dunod, 1996
- [12] Hild F., Périé J.-N. and Coret M.. *Mesure de champs de déplacements 2D par intercorrélation d'images : CORRELI 2D*. Internal report 230 December LMT Cachan, 101 p.
- [13] Hild F., Raka B., Baudequin M., Roux S. and Cantelaube F.. *Multiscale displacement field measurements of compressed mineral-wool samples by digital image correlation*. Applied Optics , 41 (32), 2002, p. 6815-6828
- [14] Matthew Tomlin, Jonathan Meyer. *Topology Optimization of an Additive Layer Manufactured (ALM) Aerospace Part*. The 7th Altair CAE Technology Conference, 2011

5. CONCLUSION GÉNÉRALE DE L'ÉTUDE

La technologie de frittage sélectif par laser offre de nombreuses possibilités de fabrication et permet, pour des petites séries, d'afficher des coûts et des délais compétitifs. Mais ce procédé, dans le cas de matériaux thermoplastiques, n'est industriellement mature que pour les seuls polyamides 11 et 12. Ceci limite le champ d'applications possibles en termes de température d'utilisation des pièces ou de résistance aux produits chimiques.

Le but de cette étude était de permettre d'étendre cette gamme de matériaux à de nouvelles poudres en thermoplastiques hautes performances. Et, pour ce faire, les objectifs étaient de mettre en lien de façon rigoureuse :

- les propriétés physico-chimiques des poudres,
- les paramètres utilisées lors de la consolidation,
- les micro- et macrostructures générées,
- la résistance mécanique des pièces consolidées.

Les contraintes inhérentes à la recherche partenariale nous ont conduits à séparer différemment l'étude, en trois parties qui ont concerné :

- 1 - l'adaptabilité des poudres au procédé à l'aide de l'état de l'art sur le sujet,
- 2 - le lien entre les micro- et macrostructures de la matière consolidée et sa tenue mécanique,
- 3 - l'établissement de modèles de comportement du polyamide 12 et la validation d'un de ces modèles sur une structure aérospatiale.

5.1 Principaux résultats

Cinq poudres de la famille des *PAEK* (trois en *PEEK* et deux en *PEKK*), une poudre en *PPA* et une poudre en *PA12* ont été sélectionnées à la suite d'un travail bibliographique. Ce travail bibliographique s'est appuyé sur de nombreux travaux universitaires, témoignant de l'intérêt des chercheurs à disposer d'un procédé de mise en forme ne nécessitant pas d'outillage et permettant de fabriquer des formes complexes.

La première partie de l'étude a été consacrée à la caractérisation des poudres en polymère thermoplastique (matière d'apport du procédé) en vue de leur utilisation dans les machines de consolidation *SLS*. La conclusion principale de cette partie est que s'il est possible d'étaler une poudre à température ambiante dans les machines de fabrication, il est alors possible de la consolider. De plus, il a aussi été montré que le facteur du premier ordre améliorant cette coulabilité est la présence d'enrobage à la surface des particules de poudre (C, SiO₂, TiO₂, ...). Ces enrobages jouent un rôle important dans l'absorbance de la poudre, mais cette absorbance n'a pas été évaluée dans le cadre de cette thèse.

De même, il a été possible de démontrer l'effet prépondérant de la température de la surface du bac de fabrication sur la coulabilité des poudres. Ainsi, il est possible d'étaler les poudres enrobées jusqu'à des températures proches du début de leur plage de fusion. A l'inverse, les particules ne disposant pas d'enrobage ne peuvent être étalées, au mieux, que

jusqu'au début de la plage de transition vitreuse (environ T_g - 15 à 20 °C). Il n'a pas été possible de trouver la cause de cette limite dans cette étude.

Une comparaison de différentes techniques de la mesure de la coulabilité a montrée que la mesure de l'indice de Carr est une mesure pertinente, ainsi que la mesure de la coulabilité en fonction de la température.

Dans un deuxième temps, toutes les poudres en *PEEK* et *PEKK* ont été mises en œuvre avec succès dans les machines de *SLS*. L'étude de ces matériaux a permis de mieux comprendre l'origine de l'anisotropie des matériaux consolidés par *SLS*. Pour le PA12, par exemple, l'élongation à la rupture est quatre fois plus élevée dans le plan XY ou XZ que dans la direction de fabrication Z. L'origine de cette anisotropie est principalement due aux gradients des champs thermiques lors de la consolidation. Les plus basses températures atteintes par la matière aux interfaces entre les couches limitent l'interpénétration des chaînes macromoléculaires. Ce manque d'interpénétration des chaînes a ensuite été diminué grâce à différents traitements thermiques. De plus, la présence de pores à l'intérieur de la matière est apparue comme un témoin du temps et de la mobilité de ces chaînes macromoléculaires.

L'effet de la cristallinité sur la sensibilité à l'effet d'entaille a pu être observé sur une éprouvette en *PEEK*. Ainsi, dans le cas du *PEEK*, hormis l'importance d'une faible porosité, il est important que la matière présente une certaine ductilité.

Dans la dernière partie de l'étude, le comportement mécanique du PA12 consolidé par laser a été identifié plus en détail dans sa partie élastique et plastique. En ce qui concerne la plage de déformation élastique en traction le matériau est isotrope :

$$E = 1680 \text{ MPa avec un écart-type de } 70 \text{ MPa et} \\ \nu = 0,39 \pm 0,1$$

Pour ce qui est des déformations plastiques plusieurs modèles GTN ont été identifiés (4.3) démontrant la sensibilité du PA12 à une augmentation de température de 20 à 50 °C (c'est à dire aux environs de la transition vitreuse). Dans un deuxième temps, le modèle de comportement GTN établi à partir d'essais de traction monotones a été validé sur une structure aérospatiale par simulation numérique par éléments finis et un essai réel.

Pour conclure, cinq poudres de la famille des *PAEK* ont été consolidées avec succès. Afin de pouvoir utiliser ces nouveaux matériaux, il reste à préciser la fenêtre procédé afin d'obtenir une consolidation, une précision géométrique, une robustesse et une recyclabilité optimales. Enfin, un modèle de comportement est aussi à établir afin de pouvoir dimensionner les structures en *PEEK* ou *PEKK* au plus juste.

5.2 Ouvertures/perspectives

Perspectives de développement des poudres

D'une façon générale plus le procédé de mise en forme est complexe plus les propriétés de la matière d'apport sont importantes pour faciliter sa transformation. C'est pourquoi, à la suite

de cette étude, il est possible d'envisager des développements spécifiques des poudres par les formulateurs de thermoplastiques :

- Nous proposons d'optimiser la coulabilité et la densité apparente des lits de poudre sans utilisation d'enrobage afin de faciliter le recyclage (traitement de surface par plasma, morphologie, répartition granulométrique, *etc.*).

- De même, l'utilisation d'un mélange de poudres de granulométries et/ou de compositions différentes est à envisager. Par exemple, il est possible d'imaginer l'utilisation de plusieurs polymères dont un à faible masse moléculaire, et donc une mobilité moléculaire assez élevée, pour faciliter la reptation et la consolidation. Il servirait alors de phase liante, comme par exemple un mélange de *PEEK_A* (phase liante, facile à consolider) et *PEEK_B* ou *PEEK_C*. De même, afin d'augmenter la densité apparente des lits de poudre une combinaison de fraction massique de poudres ayant des granulométries monomodales peut être utilisée.

- Il est aussi possible de mélanger une poudre thermoplastique avec des renforts mécaniques, par exemple fibres courtes /billes/particules de verre, de carbone, de basalte, de quartz, de métaux, *etc.* Ces renforts peuvent avoir le double rôle d'améliorer les propriétés mécaniques de la matière consolidée et de faciliter l'écoulement des poudres. Des exemples existent déjà commercialement et dans la littérature, comme l'adjonction de nanotubes de carbone (dont l'innocuité reste à prouver), Figures 1 et 2 :

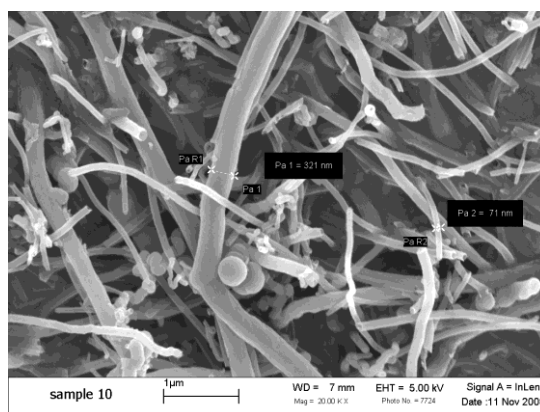


Figure 1 : Image MEB de nanotubes de carbone multi-parois [1]

Les propriétés mécaniques des composites PA12/nanotubes de carbone multi-parois consolidés par laser sont alors les suivantes, Figure 2 :

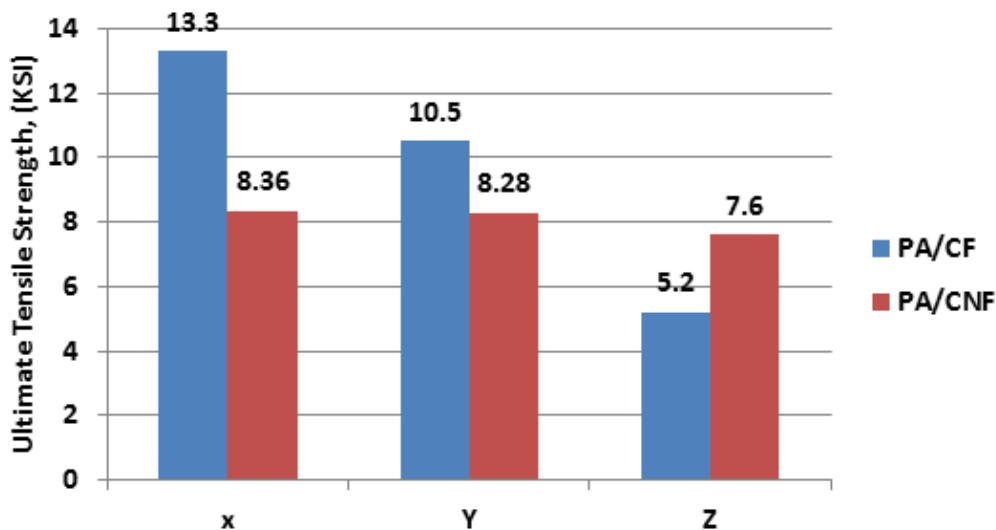


Figure 2 : Comparaison des propriétés mécaniques d'un composite PA12/fibres de carbone et PA12/nanotubes de carbone consolidés par laser en fonction de la direction de sollicitation [1]

Une contrainte à la rupture de 7,6 ksi correspond à 52,4 MPa, à comparer avec les 33,5 MPa pour le PA12 de cette étude dans la direction Z. Une augmentation de 56 % de la contrainte à rupture est alors constatée.

Perspectives de développement des machines

Le principal problème des machines de fabrication additive à base de lits de poudre est la maîtrise de l'homogénéité et de la précision des champs thermiques. En aval, les utilisateurs de machines peuvent développer des outils de prédiction, simulation ou de contrôle *in-situ* de cette thermique afin de garantir la santé matière et le pilotage des paramètres du procédé. Cet effort est actuellement le sujet de la thèse de Pierre Vinson au Centre des Matériaux [2].

Dans le cas des thermoplastiques, il est possible de faciliter le contrôle de la thermique en ne chauffant pas la poudre juste en dessous de sa température de début de fusion (ce qui est fait actuellement) mais à une température plus proche de la température ambiante. Ce choix aurait plusieurs avantages :

- une homogénéité thermique de la surface de fabrication d'autant plus facile à obtenir que la température de la surface est proche de la température ambiante,
- une recyclabilité améliorée de la poudre,
- une consommation énergétique des machines moindre,
- plus besoin de poudre s'étalant jusqu'à leur plage de fusion et donc plus besoin d'enrobage (l'enrobage peut empêcher le frittage des poudres),
- etc.

Mais il resterait quelques problèmes clés à solutionner, et notamment celui des déformations des pièces après passage du laser ou celui de l'apport d'une énergie suffisante pour obtenir la fusion (potentiellement compensé par de l'énergie apporté par un second laser par exemple).

D'autres voies de chauffage peuvent aussi être utilisées, comme par exemple l'utilisation de plusieurs lasers de puissances et largeurs de faisceau différentes afin de préchauffer les zones à consolider. Le temps de consolidation d'une couche est aussi une limitation des systèmes actuels

car ce temps, ainsi que le nombre de couches à consolider, détermine le temps totale de fabrication. Encore une fois, l'utilisation de plusieurs lasers peut diminuer le temps de fabrication.

Il n'existe pas encore d'algorithme pour positionner les pièces à consolider à l'intérieur du bac de fabrication. Ce positionnement est primordial car il détermine le rendement de l'étape de fabrication. Plus le volume des pièces est important, moins cher sera le coût unitaire. Ce positionnement doit prendre en compte plusieurs aspects comme l'homogénéité thermique du bac de fabrication, l'exothermie produite par la post-condensation des polyamides, l'inertie thermique des différentes pièces consolidées, *etc.*

Perspectives de développement de la conception des pièces

En parallèle des développements relatifs aux poudres ou aux machines un travail important reste à faire sur l'optimisation topologique et/ou l'architecturation de la matière. Ces techniques permettent de diminuer le volume de matière consolidée tout en diminuant les contraintes mécaniques vues par la pièce fabriquée. Ces techniques permettent aussi la génération de matériaux à propriétés exotiques comme ceux à coefficient de Poisson négatif (même s'il est difficile de parler de coefficient de Poisson pour des architecturations macrosopiques de la matière/structure), Figure 3 :

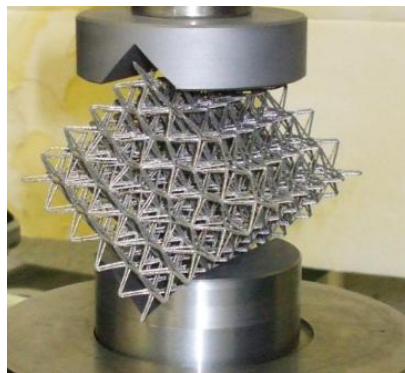


Figure 3 : "hexatruss lattice material" fabriqué par fusion laser sélective (SLM), Justin Dirrenberger, thèse de doctorat [3]

D'autres exemples de matériaux architecturés utilisent cette fois-ci l'architecturation pour faciliter l'intégration des structures dans le corps humain, ci-dessous des éprouvettes en polycaprolactone ou PCL (polyester biodégradable), Figure 4 :

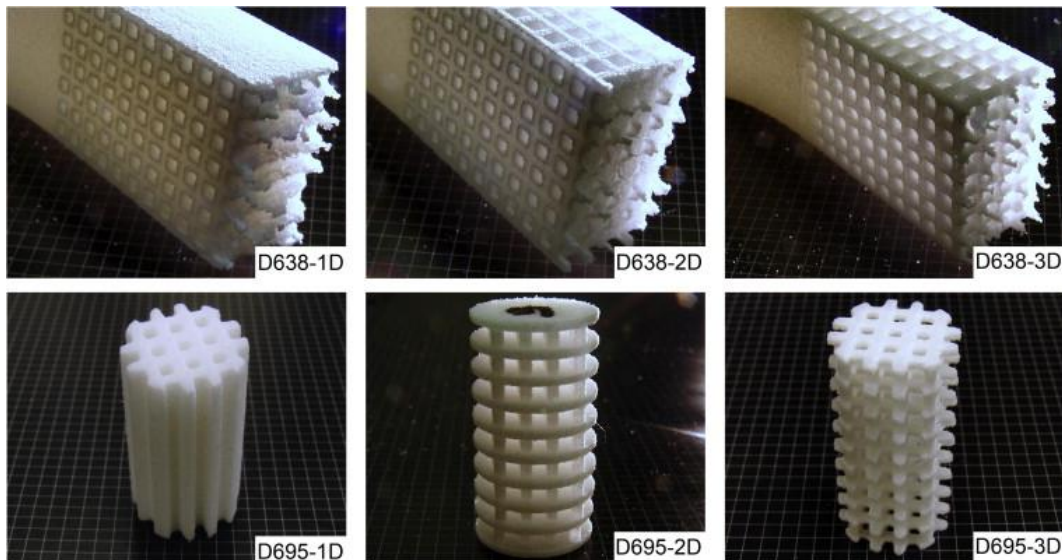


Figure 4 : Éprouvettes en PCL consolidées par laser destinées à des essais de traction (D638-1D, D638-2D, et D638-3D) après rupture et à la compression (D695-1D, D695-2D, and D695-3D) avec une architecture en une dimension, deux dimensions ou trois dimensions [4]

Ces structures permettent un gain important d'énergie, de temps et de matière. Néanmoins il apparaît que ces techniques d'architecture, lorsqu'elles sont mécaniquement dimensionnées, nécessitent des temps de maillage et de calculs par éléments finis très importants, voire rédhibitoires.

La fabrication additive a ouvert d'importante possibilité de conception, ce qui conduit à une intégration de fonction de plus en plus importante : résistance mécanique, isolation thermique, conduite de gaz/fluides, etc. Un exemple d'intégration est donné par Martin Baumann de l'EPSRC, Figure 5 :



Figure 5 : Concept produit à l'EPSRC de Nottingham afin de démontrer les capacités conjointe de l'optimisation topologique et de l'utilisation de multimatériaux afin de maximiser l'intégration de fonctions (pièce destinée à l'industrie automobile ou aérospatiale) [5]

Actuellement, la fabrication additive se développe de façon importante dans le domaine industriel et public. Les investissements du gouvernement américain dans ce domaine, depuis les travaux d'Hideo Kodama, restent très élevés. Ainsi, le président B. H. Obama a débloqué 200 M\$ pour la création de trois centres de recherche sur la fabrication en Aout 2012, dont le

National Additive Manufacturing Innovation Institute (NAMII). De plus, une demande d'un milliard de dollars sera adressée au Congrès pour la création d'un réseau de quinze centres de recherche sur la fabrication à travers États-Unis [6].

Cet engouement des gouvernements, industriels et du grand public s'explique par la rupture technologique qu'offre la fabrication additive par rapport aux autres procédés de mise en forme.

5.3 Références bibliographiques de la conclusion

- [1] Luis Folgar. Developing Nanocomposites for Isotropic Selective Laser Sintering. MTAdditive, 12/10/2012
- [2] Vinson Pierre. Thèse en cours au Centre des Matériaux, Mines ParisTech, sous la direction de Christophe Colin et Yves Bienvenu
- [3] Dirrenberger Justin. Propriétés effectives de matériaux architecturés. Sous la direction de Samuel Forest et Dominique Jeulin. Mines Paristech, 2012
- [4] Mechanical and microstructural properties of polycaprolactone scaffolds with one-dimensional, two-dimensional, and three-dimensional orthogonally oriented porous architectures produced by selective laser sintering. Shaun Eshraghi, Suman Das. Acta Biomaterialia, Volume 6, Issue 7, July 2010, Pages 2467–2476
- [5] Martin Baumann, Engineering and Physical Sciences Research Council, Centres for innovative manufacturing
- [6] The White House. Office of the Press Secretary, Obama Administration Launches Competition for Three New Manufacturing Innovation Institutes. <http://www.whitehouse.gov>. May 09, 2013

Fabrication additive de pièces en polymères thermoplastiques hautes performances et en PA12 par le procédé de frittage sélectif par laser

Le frittage sélectif par laser (ou *Selective Laser Sintering, SLS*) des poudres polymères thermoplastiques est maintenant une technique répandue de fabrication additive. Néanmoins, ce procédé n'est industriellement mature que pour une seule famille de polymères, les polyamides. Pour que ce procédé soit employé dans la fabrication de pièces subissant des contraintes thermiques au-delà de 50 °C, il est ainsi nécessaire d'étendre la gamme des matériaux utilisables à des polymères hautes performances tels que les poly(aryl-éther-cétone) ou les poly(aryl-imide). Cette étude décrit la fabrication additive, couche par couche, de pièces aérospatiales complexes en polymères hautes performances. Pour cela, sept poudres en polymère ont été sélectionnées afin d'étudier l'influence de celles-ci sur les différentes phases du procédé et sur la qualité de la matière frittée/fondue. Ainsi, la morphologie de leurs particules, leurs microstructures ou encore leurs densités versées et tapées sont analysées, de même que leurs stabilités thermiques, leurs capacités à absorber l'eau ou à s'écouler. Dans un second temps, une étude paramétrique du procédé a été réalisée dans le but d'aboutir à la fabrication de pièces de bonne qualité matière, tout en portant un intérêt vis-à-vis des évolutions de la poudre cycle après cycle de fabrication. De plus, il est important, dans un souci d'optimisation, d'utiliser toutes les possibilités de forme qu'offre cette fabrication additive et d'en évaluer la résistance mécanique. C'est pourquoi une loi de comportement mécanique d'un polyamide 12 consolidé sélectivement par laser a été déterminée et implémentée dans un code de calcul par éléments finis (ZéBuLoN®). Cette loi de comportement, dans le domaine linéaire et non linéaire, représentative de l'anisotropie du matériau, a ensuite été validée expérimentalement sur des éprouvettes d'essais mécaniques et sur un démonstrateur aérospatial.

Mots clés : Frittage Sélectif par Laser, Polymères Hautes Performances, PEEK, PEKK, PA12

Additive manufacturing by selective laser sintering of high resistant thermoplastic polymers and polyamide 12 powders

Selective Laser Sintering (SLS) of thermoplastic polymer powders is now widely used as a additive manufacturing technique. Nevertheless, this process is industrially mature for only one family of polymers : the polyamides. To use this process in manufacturing applications that are used above 50 °C, it is necessary to increase the range of useable powders to high temperature resistant families of thermoplastic such as poly(aryl-ether-ketone) or poly(aryl-imide). This study investigates the layer-by-layer additive manufacturing of complex parts by SLS from high temperature resistant thermoplastic powders. Seven polymers powders were selected to study their influences on the process steps and the quality of sintered/melted materials. To do so, morphology of theirs particles, microstructures or tapped and poured density are analysed, and also theirs thermal stabilities, capacities to absorb water or theirs flow abilities. In a second step, a study of the influence of process parameters has been carried out to obtain parts with good material quality, taking into account the evolution of the powder after each cycle of fabrication. Moreover, it is important to use all the possibilities of this process in terms of geometry. That is why a law for the mechanical behaviour of laser sintered polyamide 12 has been determined and implemented in a finite element code (ZeBuLoN®). This law, in its linear and non-linear domain, is representative of the material anisotropy and has been experimentally validated on tensile samples and one aerospace part.

Keywords : Selective Laser Sintering, High performance polymers, PEEK, PEKK, PA12

